

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Марка Борисовича Бушуева  
«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

### Актуальность темы диссертации

Синтезу и физико-химическому исследованию комплексов переходных металлов с азотсодержащими лигандами посвящено большое количество работ. Тем не менее, с открытием новых явлений в магнитохимии, электролюминесценции возникают специфические интересы к люминесцентным свойствам и спиновым переходам в комплексных соединениях, которые еще не подвергались детальному изучению. Диссертационная работа Бушуева М.Б. в значительной степени восполняет этот пробел и демонстрирует, что синтезированные комплексы переходных металлов с полидентатными производными азинов и азолов обладают рядом интересных и уникальных свойств, таких как проявление термически активированной замедленной флуоресценцией, протонного переноса в возбужденном состоянии, что актуально для создания эффективных электролюминесцентных материалов; широкие петли гистерезиса при переходе из низкоспинового состояния в высокоспиновое и обратно вызывают интерес как явление потенциально применимое для создания оригинальных систем записи и хранения магнитной информации. Перечисленные свойства комплексов по степени интереса к ним исследователей относятся к горячим точкам в области физической химии неорганических и органических соединений. Целенаправленный синтез и установление корреляций состав-строение-свойство при термически и светоиндуцированных переходах в возбужденном состоянии и гистерезисных переходах магнитной восприимчивости в комплексных соединениях, проведенные в диссертации Бушуева М.Б. «Комплексы железа, меди, цинка и кадмия с полидентатными лигандами – производными азинов и азолов: синтез, свойства, полиморфизм, термически- и светоиндуцированные переходы» несомненно являются актуальными задачами для создания новых люминесцентных, электролюминесцентных, термо-магниточувствительных материалов и, тем самым, определяют актуальность темы диссертации.

### Общая характеристика работы

Диссертация изложена понятным языком, хорошо структурирована, имеет необходимые логические связи при переходе от одного направления исследований к другому. Ее построение соответствует классической схеме: введение, обзор литературы, синтез комплексов, исследование их структуры, люминесценции, магнитных переходов, заключение, выводы, список литературы. Объем диссертации составляет 321 страницу, включая, 287 рисунков, 27 таблиц. Список

цитируемой литературы содержит 509 наименований. Во введении сформулированы актуальность темы, цели и задачи работы, определена научная новизна и выделены защищаемые положения.

В литературном обзоре рассмотрены синтезы и структурные особенности известных комплексов переходных металлов с пиразолилпиримидинами, люминесцентные свойства комплексов меди и цинка и спиновые переходы в комплексах железа (II).

На основании анализа литературы выделены соединения представляющие особый интерес в связи с проявлением люминесценции из возбужденного состояния с внутримолекулярным переносом протона (excited state intramolecular proton transfer, ESIPT) и полидентатные комплексы железа (II) с гетероциклическими азотсодержащими лигандами, как потенциальные соединения, проявляющие свойство гистерезиса при термически активированном спиновом переходе.

Диссертационные результаты прошли апробацию на 39 Российских и международных конференциях и опубликованы в 39 статьях в профильных рецензируемых журналах, входящих в международные базы научного цитирования. Две статьи в международных журналах «Non-isothermal kinetics of spin crossover» в *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. N 26. P. 16955-16959, и «Excitation-wavelength-dependent emission and delayed fluorescence in a proton transfer system» // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 12790-12795 получили статус «Hot Paper» и «Very Important Paper».

#### **Оценка научной новизны и ценности полученных результатов для науки и практики**

Автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и практическое значение.

Проведен синтез большого числа новых комплексов (150 соединений) с полидентатными азотсодержащими гетероциклическими лигандами азолового и азинового ряда и установлена их структура. Следует отметить тщательность описаний условий синтеза и полноту характеристики синтезированных соединений методом химического анализа, в ряде случаев рентгеноструктурного анализа и дополнительно методами ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ , Мёссбауэровской спектроскопии, масс-спектрометрии, ИК и электронной спектроскопии, рентгенофазового анализа.

Среди синтезированных комплексов ряд из них обладает интенсивной люминесценцией. Получены люминесцентные комплексы меди(I) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-пиперидинопиримидином трифенилфосфин галогенидом  $[\text{CuL14}(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ . Показано, что в сериях однотипных комплексов замена координированного галогенидного аниона в ряду  $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$  приводит к смещению максимума эмиссии в коротковолновую область и росту квантового выхода. Обнаружено, что переход от мономерного комплекса меди(I) к димерному с коротким расстоянием  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  ( $\approx 2.5 \text{ \AA}$ ) приводит к увеличению квантового выхода люминесценции. Показано что комплексы обладают замедленной термоактивированной флуоресценцией (TADF), которая значительно нарастает при переходе от хлорных комплексов к

йодным. Установлен биэкспоненциальный характер люминесценции и показано, что он возникает вследствие проявления фосфоресценции и TADF. Показана перспектива применения данных комплексов в электролюминесцентных слоях.

Определено, что комплексы цинка(II) и кадмия(II) с производными пиримидина, содержащими заместители, не способные к образованию короткой внутримолекулярной водородной связи, проявляют люминесценцию в синей области спектра, обусловленную внутримолекулярными переходами; замена таких заместителей на гидроксифенильную группу, образующую короткую внутримолекулярную водородную связь O–H···N в комплексах цинка(II), приводит к эмиссии, зависящей от длины волны возбуждающего света, что не имеет прецедентов для комплексов цинка(II). Установлено, что эмиссия, зависящая от длины волны возбуждающего света, связана с термически активированной замедленной флуоресценцией и внутримолекулярным переносом протона в возбуждённом состоянии, что наблюдается впервые и открывает новые возможности для синтеза люминесцирующих материалов, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий.

По значимости найденного и описанного явления диссертационная работа Бушуева М.Б. имеет полное право претендовать на открытие нового научного направления – разработка и создание новых комплексных соединений, обладающих комбинированной ESIPТ и TADF люминесценцией и электролюминесценцией.

В области синтеза и исследования магнитной восприимчивости комплексов железа(II) с полидентатными лигандами на основе пиримидин-пиридин-азолов проведены многочисленные и детальные исследования явления спинового перехода в изотермическом и неизомерическом режимах. На основе выбранных топохимических моделей рассчитаны кинетические параметры, описывающие термически активированный кооперативный спиновый переход. В результате систематических исследований перехода из высокоспинового состояния в низкоспиновое в комплексах железа с гетероциклическими азотсодержащими лигандами достигнут выдающийся результат по величине широкого термического гистерезиса спинового перехода. В частности, получены сольватоморфные комплексы тетрафторобората железа(II) N,N,N-тридентатными лигандами пиридино-пиразоло-пиримидинового типа, показывающие кооперативный спиновый переход с гигантским термическим гистерезисом  $1A/HS \leftrightarrow 1A/LS$  шириной до 150K. Впервые установлена практически и теоретически значимая зависимость ширины петли гистерезиса от энергии активации перехода – чем больше энергия активации, тем шире петля термического гистерезиса и тем в меньшей степени она зависит от скорости термического циклирования. Убедительно получены высокие значения энергии активации спинового перехода с гистерезисом указывающие на значительную структурную перестройку системы при спиновом переходе.

### Замечания по диссертационной работе

1. Поскольку заголовок диссертации записан как «КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, ЦИНКА И КАДМИЯ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ...», то читатель ожидает ознакомиться с исследованиями комплексов в последовательности указанной в заголовке. Однако, логическое развитие исследования по тексту диссертации происходит в другом порядке «КОМПЛЕКСЫ, МЕДИ, КАДМИЯ, ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ...».
2. Автор не избежал употребления не совсем понятных англоязычных глаголов, например употребление термина «фаворизирует». ... спиновый переход в одном центре фаворизирует благодаря межмолекулярным взаимодействиям... (стр. 44)
3. На рисунке 181 не приводится расшифровка или легенда обозначений атомов показанных структур.
4. Для исследования кинетики излучательной релаксации комплекса  $[Zn(HL42)Cl_2]$  из S1 состояния выбрана одна длина волны 565 нм, соответствующая максимуму флуоресценции. Тогда как для данных по фосфоресценции фигурируют две длины волны 640 нм, которая соответствует максимуму фосфоресценции и 610 нм (стр. 168, 169). Почему выбраны две длины волны не разъяснено.
5. Из Рис 180 непонятно почему для комплекса  $[Zn(HL42)Cl_2]$  состояние T1 с эмиссией на 610 нм (или 640 нм) выше по энергии состояния S1 с эмиссией на 565 нм.
6. Не расшифровано обозначение состояния Tfm на энергетических диаграммах электронных переходов, стр. 170. Что это за состояние?
7. Эмиссия  $[Zn(HL42)Cl_2]$  как функция энергии возбуждения представленная на Рис. 171. наглядно демонстрирует зависимость спектра люминесценции комплекса от длины волны возбуждения и тем самым является примером нарушения правила Каши-Вавилова. Однако, в заключении автор усомнился в сделанном им выводе о нарушении этого правила и написал «повидимому», нарушение правила Каши-Вавилова стр. 282. Поскольку сомнения автора не разъяснены, то такое заключение вызывает недоумение у рецензента.
8. Обычно на термограммах DSC положительный тепловой поток определяют как экзо эффект химической реакции на рис 211 и др. подобных указано наоборот.
9. Не указано откуда взялась удаляемая в вакууме молекула воды в исходно безводном комплексе железа с производными 4-амино-1,2,4-триазола  $Fe(ATrz)_3(NO_3)_2$  стр. 197, 198.
10. Предваря описание своих исследований автор пишет, что «В настоящее время очень трудно... предсказать, как изменится температура и характер спинового перехода при замене лиганда, внутрелигандном замещении или замене аниона. Поэтому по-прежнему необходим анализ факторов, влияющих на его температуру и характер». Однако, и после проведения исследований этот вопрос остается открытым. Так как, в заключении автор не дает общего прогноза какие модификации структуры лигандов, помимо исследованного ряда фрагментов

(пиримидин, пиразол, пиридин) или комплексов, необходимы для целенаправленной вариации характеристик спинового перехода.

11. Не обсуждаются аномально высокие значения энергии активации и предэкспоненты полученные из уравнения термически активируемой LS - HS перестройки комплекса нитрата железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом. Не обсуждается, хотя бы, гипотетический механизм этого перехода.

Приведенные замечания не снижают, актуальности, научной новизны и ценности работы в целом и не ставят под сомнение соответствие уровня диссертации соискателя уровню работы доктора наук в области химии.

### **Степень обоснованности научных положений и достоверности выводов**

Применение различных методик измерений при люминесцентных исследованиях, термические зависимости люминесценции, кинетические измерения, электролюминесцентные характеристики, тщательные спектральные измерения в зависимости от структуры комплексов и их агрегатного состояния позволяет говорить об обоснованности защищаемых положений и достоверности выводов диссертанта, касающиеся особенностей люминесцентных свойств комплексов. Выводы 1 – 3.

Многократные измерения термически активированных магнитных переходов из низкоспинового в высокоспиновое состояние комплексов железа(II) с би-, три- и полидентатными лигандами в зависимости от структуры комплекса, количества циклов нагревание - охлаждение, содержания кристаллогидратной воды, условий циклирования (вакуум, атмосфера, запаянная ампула) в сочетании с методом рентгенофазового анализа, ИК спектроскопией, дифференциально-термического анализа, морфологией образцов, диффузного отражения, кинетическими измерениями магнитных переходов в изо- и неизотермическом режиме с определением активационных параметров, расчетом энтальпии и энтропии переходов и тщательным анализом полученных данных позволяет считать, что защищаемые положения и достоверность выводов диссертанта, касающиеся результатов изучения магнитного гистерезиса в синтезированных комплексах обоснованы и достоверны. Выводы 4 – 8.

### **Заключение**

Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, на актуальную тему, выполненную на высоком научном уровне. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Работа способствует более глубокому пониманию возможностей синтеза гетероциклических полидентатных комплексов переходных металлов, особенностей их люминесцентного поведения, закономерностей проявления гистерезиса магнитной восприимчивости при переходе из низкоспинового состояния в высокоспиновое и обратно.

Автореферат соответствует содержанию диссертационной работы. Работа удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемых к докторским диссертациям, а также пунктам 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года. Автор работы, Марк Борисович Бушуев, несомненно заслуживает искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заведующий Лабораторией органических светочувствительных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, доктор химических наук

Шелковников Владимир Владимирович



Подпись Шелковникова В.В. заверяю: Ученый

к.х.н. Бредихин Роман Андреевич

РАН



Дата 07.05.2019г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), Адрес: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, Телефон:(383)330-88-50, Факс:(383)330-97-52, e-mail:benzol@nioch.nsc.ru