

ОТЗЫВ

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**», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

В диссертационной работе Берёзина Алексея Сергеевича исследованы влияние условий кристаллизации, таких как температура, давление, магнитное поле, сольватация на свойства комплексных соединений Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga с азотсодержащими гетероциклическими лигандами. Автором проведены как синтез этих соединений, так и экспериментальное исследование их свойств методами стационарной ЭПР спектроскопии в X и Q диапазонах, фотолюминисценции и квантово-химических расчетов. В работе были исследованы влияния условий кристаллизации и внешних факторов на строение и свойства координационных соединений бромиды меди(II) и хлорида никеля(II) с 3-амино-4-этокси-карбонилпиразолом, изучено влияние температуры и света на оптические и магнитные свойства комплекса хлорида марганца(II) с 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином, исследованы особенности процессов эмиссии при возбуждении люминесценции органического лиганда 2-(6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенол) и комплекса хлорида цинка(II) на его основе.

Актуальность исследования обусловлена потенциальной возможностью управления свойствами новых функциональных материалов различными способами. Понимание механизмов действия магнитного поля, сольватации, давления и других факторов на свойства получаемых соединений представляет важную, интересную и практически значимую задачу.

Новизна полученных результатов заключается в исследовании влияния давления, температуры, сольватации и магнитного поля на кристаллизацию и свойства комплексных соединений бромиды меди(II) и хлорида никеля(II) с хлорида никеля(II) с 3-амино-4-этокси-карбонилпиразолом (L2). Сделан вывод о том, что процесс образования μ -оксодимеров соединений фталоцианина [(tBu)₄PcAlCl], [ClAlPc] и [ClGaPc] протекает по радикальному механизму. Показано, что при внедрении комплексного соединения нитрата меди (II) с 2-(*N*-ацетиламино)-6-метилпиридином (L2) в мезопористые SiO₂-матрицы первым актом кристаллизации является образование димерных структур с электронным спином $S=1$. Установлено, что внедрение нового комплексного соединения хлорида цинка(II) с L2 в мезопористые SiO₂-матрицы приводит к увеличению квантового выхода люминесценции в 3,5 раза. Показано, что особенности температурной зависимости ФЛ нового комплексного соединения хлорида марганца(II) с с 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином (L3) и сдвиг максимума фотолюминисценции связаны с изменением параметров потенциальных кривых.

Практическая значимость работы заключается в результатах по исследованию кристаллизации полимерных координационных соединения бромиды меди(II) с лигандами в смеси вода/этанол и демонстрации участия молекул воды в полученных комплексах, что может быть в дальнейшем учтено при выборе условий синтеза полимерных

координационных структур такого типа. Исследованный в работе эффект увеличения квантового выхода люминесценции при внедрении в мезо-пористую SiO_2 -матрицу может быть использован для получения точечных источников излучения, результаты исследования процессов, протекающих при электронном возбуждении лиганда L4 и комплекса $[\text{ZnL}_4\text{Cl}_2]$ могут быть использованы в дальнейшем для дизайна новых органических и металл-органических комплексных соединений, для получения оптоэлектронных устройств.

Диссертация состоит из введения, трех глав, списка используемых сокращений, формулировки основных результатов и выводов и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 132 страницы с 83 рисунками и 6 таблицами. Список литературы содержит 174 наименования.

- Во введении отмечается актуальность, новизна, методология работы, апробация, сформулированы положения, выносимые на защиту.

- В первой главе приведен обширный (36 страниц) литературный обзор, который оставляет сложное впечатление. Автор поставил перед собой глобальную задачу – исследование большого ряда факторов на свойства получаемых комплексов. По-видимому, этим и руководствовался автор при написании литературного обзора, пытаясь объять необъятное. В результате получилась случайная выборка результатов статей по исследованию влияния магнитных полей на синтез комплексных соединений, радикальные реакции и др., информация об основах метода ЭПР и расчета и методов люминесценции. Литературный обзор должен служить для критического обсуждения полученных в литературе результатов, касающиеся темы работы, и из него логически должна следовать постановка задачи. К сожалению, этого в настоящей диссертации этого нет. Кроме того, в литературном обзоре нет ни одной иллюстрации, что существенно затрудняет прочтение и понимание обсуждаемого материала.

- Во второй главе описаны оборудование и методы исследования.

- В третьей главе диссертации приведены результаты исследований и их обсуждение.

- В заключение сделаны выводы и обсуждаются перспективы дальнейших исследований.

Замечания к диссертации и заключение по диссертации.

1) Параграф 3.1.1 Влияние давления и температуры на комплекс бромида меди (II) с L^1 .

Рисунок 2. Приведен спектр ЭПР – из него извлечены параметры анизотропии g-тензора и $S=1/2$, $g^{\perp}=2.067(1)$, $g^{\parallel}=2.343(3)$ и константы СТВ от иона меди(II) $A^{\parallel}(\text{Cu})=13.5(2)$ мТл, от двух эквивалентных атомов азота $A^{\perp}(\text{N})=1.6(1)$ мТл и двух эквивалентных атомов брома $A^{\perp}(\text{Br})=1.6(1)$ мТл. Однако расчетный спектр с этими параметрами отсутствует. Вызывает большие сомнения достоверность и однозначность получения этих параметров.

Рисунок 4. В подписи к рисунку перепутаны X и Q- диапазоны.

Автором получены интересные результаты – появление нерезонансного поглощения в слабых магнитных полях с гистерезисом, исчезновение колебательных линий от пиразольных группы в ИК-спектре после тренировки (многократного повторения циклов заморозки до азотной температуры и нагрева до комнатной температуры и воздействия давления) образца. На основании полученных данных автором сделан вывод о появлении ферромагнетизма в комплексах меди после тренировки образца и формирование

магнитных доменов с нескомпенсированным магнитным моментом. При этом сколько-нибудь разумного объяснения этого очень удивительного и противоречащего имеющимся в литературе данным по исследованию магнитной восприимчивости комплексов меди факта автором не сделано.

При обсуждении результатов автор отмечает: «Стоит отметить, что отклик комплекса $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]_n$ на температуру и давление отличаются для синтезированных в разное время комплексов, вплоть до отсутствия нерезонансного поглощения».

Таким образом, возникает вопрос о воспроизводимости полученных результатов и наличие неконтролируемых факторов, которые возможно и являются причиной наблюдаемых столь удивительных результатов.

2) Параграф 3.1.2.

Рисунки 15 и 16. На основании сравнения экспериментальных и расчетных спектров сделаны выводы о структуре комплексов. Однако, экспериментальные спектры имеют не слишком выраженную форму и наверняка могут быть рассчитаны и с другими параметрами. В работе не обсуждается однозначность определения параметров из полученных спектров ЭПР и достоверность полученных параметров.

3) Параграф 3.1.3.

При описании синтеза кристаллов в неоднородном магнитном поле не указано, каков градиент магнитного поля на образце. Было бы интересно провести исследование влияния величины градиента магнитного поля на кристаллизацию. Синтез проводился в течение «нескольких дней». Был ли проведен синтез такого же образца без магнитного поля, но в тех же условиях? Синтез, проведенный в однородном поле, проводился в течение 3 месяцев, и при этом система помещалась в холодильную камеру с температурой 250 К. В спектрах, приведенных на рисунке 19, отношение сигнал/шум довольно низкое. Авторы на основании полученных результатов делают вывод о трехспиновых кластерах меди, не обсуждая никаких других объяснений полученных результатов. Таким образом, вывод о том, что в неоднородном поле кристаллизация комплекса приводит к появлению ориентированных кристаллитов, в структуре которых реализуются тримеры, представляется необоснованным. Делать выводы о структуре комплексов на основании полученных спектров ЭПР, особенно в случае неоднородных систем, некорректно.

4) Параграф 3.1.4.

На рисунке 24 показан экспериментальный спектр комплекса $\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2$, с очень малой интенсивностью, отнесенный к конфигурации никеля $3d^9$, комплексов за счет краевых эффектов. Отмечается, что основной конфигурацией никеля является $3d^8$, спектр ЭПР этих комплексов авторам зарегистрировать не удалось, поскольку предполагается, что параметры расщепления в нулевом поле слишком велики. После воздействия давления появился спектр с высокой интенсивностью, который автор относит к димерам комплексов никеля $3d^9$, и получает параметр диполь-дипольного взаимодействия в этих димерах. Неясно за счет чего из очень малого количества комплексов, появилось на порядок большее количество димеров. Может быть в результате воздействия давления уменьшилась электронная релаксация и стало возможным наблюдение основной конфигурации никеля $3d^9$? Для доказательства предположения авторы должны были сравнить концентрацию детектируемых парамагнитных центров до и после воздействия давлением, провести оценку количества поверхностных парамагнитных центров и др. В том виде как это представлено в диссертации сделанные выводы являются лишь предположением.

5) Параграф 3.2

Рисунок 27 и общее замечание к рисункам по структурам. Отсутствуют подписи атомов. Очень часто различные атомы показаны одним цветом.

Так например на рисунке 27 четыре атома показаны красным цветом - в то же время в структуру комплекса входит лишь один атом меди.

Не обсуждается, каков размер пор, можно ли в порах разместить исследуемые комплексы? Соответствует ли оцененное расстояние между комплексами возможному размещению комплексов внутри пор. На основании чего оценено приведенное расстояние между атомами меди, по величине диполь-дипольного взаимодействия либо каким-то другим способом?

б) Общее замечание.

Постановка задачи очень интересная и автором получен целый ряд интересных и удивительных результатов. Однако главной проблемой работы является отсутствие аккуратной идентификация объектов исследования, что в некоторых случаях приводит к неоднозначности в интерпретации полученных результатов. Несомненно, имеет смысл продолжить исследования с применением большего числа физико-химических методов и добиться чистоты исследуемых объектов, а главное воспроизводимости экспериментальных данных и более глубокого анализа полученных данных.

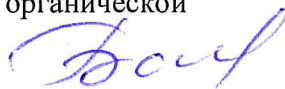
Автором диссертации проведен большой объем экспериментальной работы. Диссертация является законченной научно-исследовательской работой, основные результаты которой опубликованы в 7-х статьях зарубежных и российских научных журналах, входящих в Перечень ВАК РФ для публикации материалов диссертаций и 14 тезисов докладов российских и международных конференций. Автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают содержание диссертационной работы.

Диссертация соответствует п. 8 «Динамика элементарного акта при химических превращениях», п. 9 «Элементарные реакции с участием активных частиц» и п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» паспорта специальности 02.00.04 - физическая химия. Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи установления влияния различных факторов (температура, давление, магнитное поле) на свойства комплексов ряда металлов с гетероароматическими лигандами, что имеет значение для направленного синтеза материалов с заданными свойствами. Автор диссертации Берёзин Алексей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор физико-математических наук, профессор,
Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Новосибирского

института органической химии им. Н.Н.
Ворожцова Сибирского отделения Российской
академии наук (НИОХ СО РАН)
Заведующая отделом физической органической
химии
3 апреля 2018 г.



Багрянская Елена Григорьевна

Почтовый адрес: Россия, 630090.
г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9
Тел. (383) 330-88-50
E-mail: egbagryanskaya@nioch.nsc.ru

Подпись Багрянской Е. Г. заверяю
Ученый секретарь Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Новосибирского
института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
им. Н.Н.Ворожцова



к.х.н. Роман Андреевич Бредихин