

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук
академик



В. И. Овчаренко

“03” апреля 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе 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

Изучение влияния условий кристаллизации, а также внешних воздействий на структуру и итоговые физико-химические свойства комплексных соединений крайне актуально ввиду открывающихся возможностей получения веществ с новыми, ранее неизвестными свойствами. Большое многообразие комплексных соединений, синтезируемых из одних и тех же исходных веществ, может быть получено благодаря использованию различных растворителей. Данный подход широко и повсеместно применяется химиками-синтетиками, и критическое влияние свойств растворителя на структуру и свойства итоговой фазы общеизвестно. В меньшей степени, но тем не менее значительно на итоговый продукт синтеза влияет температура, при которой данный синтез проводится. Стандартное оборудование современных химических лабораторий позволяет использовать данный эффект для получения фаз веществ, неспособных к образованию при комнатной температуре. В значительно меньшей степени исследуется влияние давления на процессы кристаллизации тех или иных веществ (ввиду увеличивающейся сложности процедуры синтеза). Влиянию магнитного поля на итоговые продукты кристаллизации посвящено гораздо меньшее число статей. И даже в случае установления факта данного влияния, механизм такого воздействия зачастую только предполагается. В связи с этим **диссертационная работа А.С. Берёзина**, выполненная в лаборатории физико-химических методов исследования газовых сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

(ИНХ СО РАН) посвященная изучению влияния условий кристаллизации и внешних воздействий на структуру, магнитные и оптические свойства комплексных соединений Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga с азотсодержащими гетероциклическими лигандами, является, без сомнения, актуальной.

Работа представляет собой логическое продолжение и дополнение систематических исследований свойств комплексных соединений, проводимых в ИНХ СО РАН.

Диссертационная работа (всего 132 стр.) включает введение, литературный обзор (на 36 стр.), главу с описанием используемых экспериментальных методов и процедур синтеза соединений (на 4 стр.), главу с полученными результатами и их обсуждением (на 63 стр.), формулировку результатов и выводов (на 2 стр.), заключение, благодарности, список цитируемой литературы (174 ссылки). Материал диссертации содержит 6 таблиц и 83 рисунка, а также формулы (встроены в текст, не пронумерованы).

Литературный обзор (первая глава диссертации) состоит из шести разделов, обобщающих данные по (i) влиянию магнитного поля на синтез, строение и свойства соединений, (ii) влиянию давления и температуры на синтез, строение и свойства соединений, (iii) влиянию сольватации на строение и свойства соединений, (iv) влиянию света на строение и свойства соединений, а также явлениям (v) электронного парамагнитного резонанса и (vi) люминесценции, используемых автором для изучения физико-химических свойств объектов исследования.

Во второй главе диссертации – экспериментальной части – описываются установки, используемые для получения ЭПР-данных, данных фотолюминесценции, рентгеноструктурных данных, спектров комбинационного рассеяния и данных магнитной восприимчивости. Приводятся протоколы синтезов исследуемых комплексных соединений: бромид меди(II) с 3-амино-4-этокси-карбонил пиразолом (L^1) в молярных соотношениях 1:2, 1:4, 1:6 $CuBr_2:L^1$; хлорида никеля(II) с L^1 ; нитрата меди(II) с 2-(N-ацетиламино)-6-метил пиридином; хлорида цинка(II) с 2-(N-ацетиламино)-6-метил пиридином; хлорида марганца(II) с 4-(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином и хлорида цинка с 2-(6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом.

В третьей главе излагаются результаты и происходит обсуждение влияния внешних воздействий на комплексные соединения бромид меди(II) и хлорида никеля(II) с 3-амино-4-этокси-карбонил пиразолом; влияния размерности образцов комплексных соединений меди(II) и цинка(II) с 2-(N-ацетиламино)-6-метил пиридином на их магнитные и оптические свойства; влияния 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 и влияния внутримолекулярного фотопереноса протона в возбужденном состоянии в 2-(6-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)феноле и в комплексе хлорида цинка(II) на его основе.

Изложение научного материала логично завершается главами «Результаты и выводы» и «Заключение».

Результаты, полученные диссертантом и представленные в диссертации, имеют существенное значение для понимания условий кристаллизации, а также внешних воздействий на структуру и итоговые физико-химические свойства комплексных соединений, демонстрируют **бесспорную научную новизну и оригинальность**.

Несомненную практическую значимость представляют продемонстрированные автором эффекты воздействия температуры и импульсного давления на соединение $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$ ($L^1=3\text{-амино-4-этоксикарбонилпиразол}$), приводящие к появлению поглощения СВЧ в нулевых магнитных полях. Этот и некоторые другие полученные результаты можно отнести к достаточно редко наблюдаемым явлениям, не имеющим на данный момент строгих описательных подходов и моделей и требующих дальнейших исследований.

Новизна полученных в работе результатов и сделанных выводов базируется на проанализированных экспериментальных данных, в большинстве своем полученных методами ЭПР-спектроскопии и флюориметрии. Принимая во внимание высокую новизну выводов и незначительное количество научных публикаций других коллективов по тематике диссертации, **обоснованность и достоверность** ряда выводов целесообразно подкрепить дальнейшими исследованиями в этом направлении с привлечением дополнительных экспериментальных методик.

Очевидно, что автором проделана сложная экспериментальная работа, **потребовавшая высокой квалификации**, глубокой предварительной теоретической и практической проработки, знания методов ЭПР-спектроскопии и флюориметрии.

При чтении рецензируемой работы возникли следующие вопросы и замечания

1. В экспериментальной части описаны экспериментальные установки и условия синтеза веществ при нормальных условиях, но полностью отсутствует информация о процедурах термического и барического воздействия на вещества. Лишь частично эта информация изложена позднее в главе «Результаты и их обсуждение».
2. На рисунке 2 отсутствует модельный спектр ЭПР, однако результаты моделирования приведены в тексте. Осталось неясным, на основе каких особенностей экспериментального спектра было установлено точное

значение СТВ двух эквивалентных атомов азота $A_{\perp}(N)=1.6(1)$ мТл и двух эквивалентных атомов брома $A_{\perp}(Br)=1.6(1)$ мТл. Как часто в таких системах наблюдают совпадение величины СВЧ на азоте и бrome? Может ли наблюдаемая на g_{\perp} структура быть обусловлена $A_{\perp}(Cu(II))$?

3. В диссертации изложено (стр. 55), что «при многократном повторении циклов заморозки ($T=77K$) – нагрева ($T=300K$) поликристаллического образца $[CuL^1_2Br_2]_n$ в спектрах ЭПР (Рис.4) появляются и увеличиваются по интенсивности линии в слабых магнитных полях». При таком описании остается неясной динамика появления сигнала нерезонансного поглощения. Как происходит эволюция ширины и интенсивности данного сигнала от количества циклов заморозки-нагрева? Может ли быть достигнуто плато?
4. В диссертации изложено, что сигнал нерезонансного поглощения также наблюдается «и для поликристаллического образца $[CuL^1_2Br_2]_n$, подвергнутому импульсному давлению (≈ 3000 атм)». Пожалуй, это единственная фраза, описывающая эксперименты с давлением над данным комплексом. Неясно, как проводился эксперимент с воздействием давлением на образец? Почему важно именно импульсное воздействие? Стандартный лабораторный пресс для ИК-спектроскопии позволяет создавать давление > 5000 атм. Можно ли определить пороговое значение давления, приводящего к появлению полос нерезонансного поглощения? Было ли это сделано?
5. В диссертации изложено (стр. 55), что «последующее диспергирование образца ультразвуком возвращает структуру соединения в исходное состояние (Рис.5с). При этом исчезают спектры ЭПР в нулевых магнитных полях, и восстанавливается спектр ЭПР от исходного поликристаллического образца $[CuL^1_2Br_2]_n$.» Не приводятся спектры сравнения восстановленного и исходного образцов. Отсутствует описание процедуры диспергирования образца. Как она проводилась? Удалось ли пронаблюдать постепенное уменьшение сигнала нерезонансного поглощения, аналогично его появлению при термическом воздействии? Или сигнал нерезонансного поглощения исчезает в процессе диспергирования одновременно?
6. На странице 59 изложены результаты экспериментов по воздействию давлением на пленочные структуры $[CuL^1_2Br_2]_n$, нанесенные на силиконовую подложку. По прочтении остаются вопросы: наблюдается ли анизотропия в ЭПР-спектрах пленочных структур $[CuL^1_2Br_2]_n$ до приложения давления? Судя по Рис. 11, появление очень интенсивного нерезонансного сигнала не влияет на интенсивность слабого резонансного, наблюдаемого до приложения давления. Это противоречит выдвинутой ранее гипотезе об «участии ионов меди во всех линиях наблюдаемых спектров ЭПР». Какие центры ответственны за появление очень интенсивного сигнала нерезонансного поглощения?

7. Сложно понять и оценить выводы автора на стр.59 об анизотропии магнитных свойств в плёнках $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$, нанесенных на силиконовую подложку, которая может быть вызвана одноосным сжатием пленочных структур и последующие рассуждения об «упорядочении магнитной структуры», т.к. автор не приводит никакой информации о геометрических характеристиках образца и процедуре воздействия давлением на него.
8. Важным аспектом описываемых экспериментов является их воспроизводимость, прокомментированная автором следующим образом (стр. 60): «отклик комплекса $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$ на температуру и давление отличаются для синтезированных в разное время комплексов, вплоть до отсутствия нерезонансного поглощения. Такая зависимость может возникать, например, со временем, при «старении» полимеров.» В каком объеме автором выполнялась проверка воспроизводимости наблюдаемых эффектов?
9. На рисунке 16 (стр. 63) приводятся экспериментальный и расчетный ЭПР-спектры поликристаллического образца $\{[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отожжённого при 380К. Из моделирования были получены значения g-тензора, а также константы СТВ ядра меди(II) ($A_{\parallel}(\text{Cu})=13.5(5)$ мТл) и СТВ от двух неэквивалентных ядер бромид-ионов ($A_{\parallel}(\text{Br}_1)=13.5(5)$ мТл и $A_{\parallel}(\text{Br}_2)=5.2(5)$ мТл). На сколько типично совпадение (с учетом точности определения) констант СТВ непосредственно ядра меди и прикоординированного ядра бромид-иона? Можно ли в терминах распределения спиновой плотности качественно объяснить, почему в данном комплексе константа СТВ на ядре бромид-иона почти в 10 раз превышает аналогичную константу в исследованном ранее (рис. 2) твердом растворе комплекса $\text{CuL}^1_2\text{Br}_2$? Какое расщепление в экспериментальном спектре обуславливает константа СТВ $A_{\parallel}(\text{Br}_2)=5.2(5)$ мТл?
10. На странице 66 описывается синтез комплекса бромид меди(II) с 3-амино-4-этокси-карбонилпиразолом, где раствор помещался в кварцевую ампулу, находящуюся в неоднородном магнитном поле постоянного магнита. Выполнялся ли подобный синтез в ампуле, но без воздействия магнитным полем? Выполнение синтеза в химической посуде существенно разной геометрии может приводить к росту отличающихся фаз (в первую очередь за счет различной скорости испарения растворителя). Сколько было осуществлено подходов синтеза? Набиралась ли статистика по повторяемости результатов синтеза с магнитным полем и без? Можно ли утверждать, что образующийся спустя несколько дней красно-коричневый осадок является одной фазой вещества, а не смесью нескольких фаз?
11. Угловой зависимости спектра ЭПР (Рис.19) полученного вещества автором приписывается преимущественная ориентация кристаллов вдоль одного из направлений. Какое направление подразумевает автор? На сколько можно понять из текста, после синтеза красно-коричневый осадок, отфильтровывался

- и сушился на воздухе при комнатной температуре. Т.е. после этих манипуляций автор должен был получить поликристаллический образец, в котором наблюдаемая угловая зависимость может быть объяснена только его остаточной поликристаллическостью, т.е. отличием от действительно порошкового образца.
12. Автор приписывает высокопольной ЭПР-линии на рисунке 20 g- фактор 1.83. Почему исключается возможность появления резонансного поглощения в данных полях за счет спин-спинового диполь-дипольного взаимодействия неспаренных электронов? Были ли получены ЭПР-спектры данного соединения в X-диапазоне для однозначного определения природы данной линии?
 13. Экспериментальный спектр, представленный на рисунке 20 (стр. 67) моделировался довольно сложной системой – моделью несимметричного тримера – с использованием более 9 независимых параметров. На сколько уникальны данные параметры? Можно ли получить наблюдаемое умеренное согласие расчетного и экспериментального спектров с другими параметрами в той же модели? С более простой моделью?
 14. Воздействие давления на образец, синтезированный в неоднородном магнитном поле, приводит к исчезновению изначального спектра и появлению в ЭПР-спектре однородной линии с шириной ~ 83 мТл. На основе этих наблюдений автор делает предположение о разрушении метастабильных триад и формировании полимерных структур $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$. Может ли у наблюдаемого эффекта быть иное, более простое объяснение? Исследовался ли данный эффект другими техниками (РФА, ИК), позволяющими наглядно установить изменение структуры комплекса?
 15. Исследуя влияние однородного и неоднородного магнитного поля на результаты синтеза, автор прибегает к совершенно разным условиям синтеза. Так, условия синтеза без магнитного поля не описаны – вероятно, делались как и в других случаях в стандартной химической посуде. Синтез в неоднородном поле проходил в кварцевой ампуле (вероятно, при комнатной температуре и нормальном освещении), синтез в однородном поле проводился в течение 3-месяцев в кварцевой ампуле в холодильной камере при температуре 250 К. Имея ввиду разные температуры и геометрии посуды, на сколько правомочно утверждать, что вызванные отличия в продуктах синтеза обусловлены воздействием магнитного поля?
 16. При прочтении диссертации остается ощущение малообоснованности выводов о влиянии магнитного поля на свойства синтезируемого комплекса бромид меди(II) с L^1 . Предложенные интерпретации наблюдаемых для разных условий синтезов ЭПР-спектров в конечном итоге превращаются в выводы о влиянии магнитного поля на структуру синтезируемого комплекса. Считаю сделанные заключения о влиянии магнитного поля

- преждевременными и требующими дополнительных подтверждений с помощью таких техник, как РФА, ИК, КР.
17. На стр. 71 автор пишет, что монокристаллы никелевого комплекса $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получить не удалось. По «косвенным данным» автор заключает, что комплекс $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$ изоструктурен комплексу $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$. В последующем автор в полной мере использует информацию о структуре никелевого комплекса для интерпретации его ЭПР-спектров и их изменений под действием давления. На основе каких косвенных данных автор смог сделать заключения об изоструктурности $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$ и $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$? Как часто соединения никеля(II) и меди(II) изоструктурны?
18. При регистрации ЭПР спектров соединения $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$ при гелиевых температурах (5 К) был обнаружен достаточно слабый сигнал (рис. 24), приписанный автором иону никеля с электронной конфигурацией $3d^9$. При импульсном воздействии давлением данный сигнал пропадает, но появляется гораздо более интенсивный сигнал триплетного состояния (рис. 25), регистрируемый при комнатной температуре, приписанный обнаруженным ранее ионам никеля, взаимодействующим по диполь-дипольному механизму. Судя по качеству приведенных ЭПР-спектров, полученных до и после воздействия давлением, и учитывая температуры получения спектров, воздействие давлением увеличивает интенсивность ЭПР-сигнала в десятки раз, что также подразумевает увеличение числа парамагнитных центров. Это наблюдение на первый взгляд не согласуется с выдвинутой автором гипотезой о механизме появления высокоинтенсивного сигнала после импульсного воздействия давлением. Какие альтернативные объяснения наблюдаемому эффекту могут быть приведены?
19. В рассматриваемых в работе синтетических условиях для комплекса $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$ крайне маловероятно образование Ni(I) из-за отсутствия каких-либо подходящих восстановителей и присутствия воды. Возможно ли формирование небольшого количества обнаруженных методом ЭПР Ni(I) центров уже после синтеза, например, под воздействием каких-либо внешних факторов?
20. Считаю ошибочным метод анализа спектра ЭПР, приведенного на рис. 25, с целью определения знака диполь-дипольного взаимодействия. Знак диполь-дипольного взаимодействия начинает определять вид спектра ЭПР при температурах, сравнимых с величиной диполь-дипольного взаимодействия. Прошу автора сделать оценку этой температуры для исследованного комплекса.

Сделанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано семь статей в международных и российский рецензируемых журналах (*Dalton Trans.*, *Appl. Magn. Reson.*, *J. Chem. Phys.*, *ЖСХ*), входящих в перечень, рекомендованный ВАК. Результаты работы были широко представлены на всероссийских и международных конференциях (тезисы 19-ти докладов).

Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию, выдержан по форме и объему.

Диссертационная работа Берёзина А.С. представляет интерес для широкого круга специалистов, занимающихся фундаментальными вопросами молекулярного магнетизма, а также в области электронного парамагнитного резонанса.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, работающих в области спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, в частности, в практике лабораторий МГУ им. М.В. Ломоносова, Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Международного томографического центра СО РАН, Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УНЦ РАН, НИИ РЕАКТИВ МО РФ, Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Института неорганической химии им. А.В. Николаева и др.

На основании вышеизложенного можно заключить, что рецензируемая диссертационная работа «Влияние условий кристаллизации и внешних воздействий на структуру, магнитные и оптические свойства комплексных соединений Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga с азотсодержащими гетероциклическими лигандами» по актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов **соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям**, в том числе п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и другим требованиям ВАК. Автор работы, Берёзин Алексей Сергеевич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа была заслушана 3 апреля 2018 года на объединенном научном семинаре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук с участием сотрудников

лаборатории многоспиновых координационных соединений, лаборатории магнитного резонанса, лаборатории магнитно-резонансной микротомографии.

Отзыв на диссертационную работу Берёзина А.С. обсужден и утвержден на заседании Ученого совета МТЦ СО РАН (протокол №4 от 03 апреля 2018 г.)

Текст отзыва составил:

кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник лаборатории магнитного резонанса

ФГБУН МТЦ СО РАН

Сергей Леонидович Вебер

03 апреля 2018 г.

Почтовый адрес:

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А,

ФГБУН МТЦ СО РАН

Рабочий телефон: +7 (383) 3307547

Сотовый телефон 89137340085

e-mail: Sergey.Veber@tomo.nsc.ru

Подпись *С.Л. Вебера*
заверяю.
Ученый секретарь МТЦ СО РАН
Г.В. Романенко д.х.н. Г.В. Романенко

13.04.2018

