

ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации 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
химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия**

В представляемой работе исследуется влияние некоторых типичных внешних факторов (механическое нагружение, статическое изменение температуры и термоциклирование, наложение внешнего постоянного магнитного поля, пространственное ограничение) на электронные свойства ряда металлокомплексов вынесенных в название типов. Как справедливо указывает автор, создание «умных» материалов является одной из доминирующих тенденций в современной химии и технологии, и разработка новых функциональных систем для датчиков (температуры, деформации, химического состава среды, поля, излучения и т.д.) и исполнительных устройств (люминесцентные устройства, пьезопреобразователи, активные устройства электроники и спинтроники, фотохромные и электрохромные устройства и т.п.) позволяет сегодня создавать как принципиально новые изделия (например, оптические панели с бесконтактным магнитным управлением на основе эффекта магнитосопротивления в органических полупроводниках), так и новые поколения уже применяемых устройств. Особую роль здесь играет изучение эффекта относительно тонких воздействий, существенно изменяющих некоторые «внешние» свойства материала. Понятно, что их изучение возможно только неразрушающими методами в условиях, максимально приближенных к условиям предполагаемого применения материала. Именно такими являются спектроскопия ЭПР и люминесцентная спектроскопия, выбранные в качестве основных экспериментальных методов в данной работе. Для интерпретации дополнительно привлекаются расчетные методы квантовой химии, на основании характерных изменений в наблюдаемых спектрах предлагаются возможные механизмы изучаемых процессов. В связи с этим актуальность и уместность сформулированных задач, адекватность выбранных для их решения экспериментальных и теоретических методов не вызывает никаких сомнений.

В работе проведен значительный объем исследований, результаты которых подробно изложены в автореферате и пересказывать которые нет необходимости. Из полученных автором оригинальных результатов методически особенно интересным и важным мне представляется изучение процессов термоактивированной замедленной флуоресценции, связанной с переносом протона в возбужденном состоянии, в одном из комплексов (раздел 3.4) – всего несколько лет назад обнаружение подобных систем вызвало настоящий бум в области чисто органических функциональных материалов, позволив в разы поднять электролюминесцентную эффективность органических светодиодов при больших допустимых плотностях тока на счет быстрого (существенно быстрее характерных для фосфоресцентных систем микросекунд и более) высвечивания образующихся с большим избытком триплетных возбуждений. Очень интересным также кажется обнаруженный автором эффект появления характерного спектра ЭПР в результате

термоциклирования или механического нагружения поликристалла одного из комплексов (раздел 3.1), на основе которого, видимо, можно создать кумулятивный усталостный датчик.

Автореферат написан понятным, естественным языком и практически не содержит неточностей и опечаток. У меня нет принципиальных замечаний по существу работы, однако считаю, что некоторые моменты в автореферате остались за кадром и заслуживают дополнительного обсуждения:

- Некоторые приводимые в работе обобщения и интерпретации кажутся слишком далеко идущими, по крайней мере исходя из приведенного в самом автореферате обсуждения. Так, на с. 13 (раздел 3.2) обсуждается появление спектра ЭПР, соответствующего парамагнитным центрам с $S=1$, при переводе комплекса с $S=1/2$ из массивного образца в мезопористую матрицу, и на основании этого делается вывод, что первой стадией кристаллизации исходного комплекса является образование димеров с $S=1$. Представляется, что поведение комплекса или группы комплексов в поре размером 4 нм в принципе может существенно отличаться от поведения в неограниченном пространстве, и образование таких димеров в малой поре непосредственного отношения к свободной кристаллизации может и не иметь. Так, в следующем разделе обсуждается, что сорбция комплекса в такой поре может существенно изменить его люминесцентные характеристики по сравнению с массивным образцом. Было бы очень интересно обсудить дополнительные аргументы в поддержку того, что наблюдаемые в поре димеры действительно являются зародышами для кристаллизации массивного образца.

- На с. 11 и затем в выводе 4 на с. 20 говорится об установлении радикального механизма димеризации галогенидных комплексов в присутствии молекул воды, при этом в качестве первичного экспериментального материала даются только спектры ЭПР ОН-аддукта спиновой ловушки. Думаю, что в каком-то количестве получить такой аддукт при подогреве и наличии воды можно в присутствии многих металлокомплексов, в которых центральный ион не полностью заблокирован лигандами и/или способен менять степень окисления, и сделанный вывод о радикальном механизме димеризации требует дополнительных аргументов, не озвученных в автореферате. Очень интересным предположением является гипотеза о снижении температуры реакции за счет взаимодействия магнитных моментов радикальных состояний молекул (каких) с внешним полем – о термодинамических эффектах не слишком высокого магнитного поля в реакционной способности известно не слишком много, есть ли в данном случае какие-то не указанные в тексте автореферата дополнительные указания на такой эффект?

- На с. 15 в разделе 3.3 без каких-либо комментариев указывается, что характерные времена жизни некоторых возбужденных состояний составляют от 1,2 нс до 7750 нс, или от 0,1 нс до 8600 нс, при этом речь идет об одном и том же комплексе. К чему относится столь широкий, 4-5 порядков, диапазон характерных времен, и как его понимать? Имеется распределение по временам для одного и того же состояния? Распределения нет, время хорошо определено, но регулярным образом меняется при изменении каких-то параметров? Есть несколько связанных состояний с переходами между ними, которые внешне выглядят как

некоторое эффективное время жизни, которое определяется чем? Было бы полезно прояснить этот момент.

Приведенные вопросы не снижаю общей высокой оценки представленной работы и вызваны скорее краткостью изложения, предполагаемой при написании автореферата. Результаты проведенных исследований опубликованы в профильных научных журналах из списка ВАК и неоднократно обсуждались на конференциях. Считаю, что 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» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой решена задача выявления и количественной характеристики влияния ряда внешних факторов на свойства указанных в названии работы металлокомплексов, что может найти применение в том числе для создания новых функциональных материалов и метаматериалов, а ее автор, Берёзин Алексей Сергеевич, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Стась Дмитрий Владимирович,

К.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук.

630090, Новосибирск, Институтская ул., 3; <http://www.kinetics.nsc.ru/>

Телефон (раб.): (383) 333 1561, электронная почта: stass@ns.kinetics.nsc.ru

09 апреля 2018 г.

