

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу БУШУЕВА Марка Борисовича
«КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, ЦИНКА И КАДМИЯ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ
ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ АЗИНОВ И АЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА,
ПОЛИМОРФИЗМ, ТЕРМИЧЕСКИ- И СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПЕРЕХОДЫ»,
представленную на соискание учёной степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность темы

Диссертационная работа М. Б. Бушуева посвящена синтезу комплексов железа(II), меди(I, II и смешанных), цинка и кадмия с производными азолов и азинов (в том числе изомерными), исследованию их химических и фазовых превращений, включая спиновые, изучению их люминесценции. Исследование этих процессов важно для понимания их механизмов, особенно в случае их взаимосвязи, что собственно и является фундаментальной наукой. Тематика работы интересна также в плане создания новых материалов, свойства которых зависят от внешних воздействий, в т.ч. слабых. Полученные в работе соединения можно отнести к т.н. «умным» материалам («smart materials»), что делает тему диссертации бесспорно актуальной с точки зрения современного материаловедения.

Структура диссертации

Диссертация М. Б. Бушуева имеет стандартную структуру и состоит из введения, четырёх глав, заключения, основных результатов и выводов и списка литературы (509 ссылок). Материалы диссертационной работы изложены на 321 странице.

Во **введении** достаточно сжато, но ясно сформулированы актуальные проблемы синтеза координационных соединений, в которых наблюдается люминесценция и спиновые переходы. Более подробно проблемы проанализированы далее в обзоре литературы. Коротко можно перечислить эти проблемы:

– проблема синтеза флуорофоров с необычными свойствами (в том числе эмиссии, чувствительной к слабым внешним воздействиям) и интерпретация отвечающих за эти свойства механизмов;

– синтез комплексов, демонстрирующих спиновый переход с большим термическим гистерезисом и проблема понимания подобного гистерезиса.

Во введении автору удалось убедительно показать актуальность темы и ее проработку, поставить цели и сформулировать задачи работы, аргументировать новизну исследования, определить теоретическую и практическую значимость работы. В конце введения сформулированы положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы (раздел I). В первой части соискатель М. Б. Бушуев приводит обоснование тематики литературного обзора. Во второй части автор описывает методы синтеза комплексов металлов с пиразолилпиримидиновыми лигандами. Здесь же доводится информация о координации молекул лигандов и свойствах получаемых комплексов. Третья часть посвящена проблемам, касающихся синтеза соединений с люминесцентными свойствами. В четвёртой части обзора рассмотрена проблематика спинового перехода, влияние строения молекул и твёрдых фаз комплексов на характер спинового перехода. Литературный обзор можно охарактеризовать как междисциплинарный и проблемно-ориентированный, основанный на критическом анализе доступной информации. Завершается обзор конструктивно с формулировкой путей решения перечисленных проблем.

Экспериментальная часть (раздел 2) Автор достаточно подробно обосновывает методологию исследования. Здесь перечислены методы и методики синтеза комплексных соединений, а также их характеристики. Достаточно подробно описаны методы исследования люминесценции и спинового перехода в твёрдом теле и в растворах. По авторским методикам получено более 150 новых координационных соединений железа, цинка и кадмия (II), а также меди (I, II и смешанных), с производными имидазола, пиразола, 1,2,4-триазола, пиридина и пиримидина, в том числе с гибридными лигандами, объединяющими несколько гетероароматических фрагментов в составе молекулы. Характеризация полученных соединений проведена современной комбинацией взаимодополняющих методов, в т.ч. элементный анализ, ИК, ЯМР и Мёссбауэровская спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, магнетохимия, калориметрия, электронная спектроскопия. Исследование люминесценции и спинового перехода проводилось для твёрдых фаз и в растворах.

Обсуждение результатов (разделы 3 и 4).

В *разделе 3* обсуждаются результаты по синтезу и исследованию свойств комплексов меди (I, II, и смешанных), цинка (II) и кадмия (II) с бидентатными, бис-бидентатными и тридентатными лигандами – производными азолов и азинов. Автор показывает изменение состава и строения комплексов при модификации лигандного остова. Более подробно обсуждаются богатые на превращения комплексы меди. В частности, говорится об обнаружении реакций восстановления соединения меди (II) до соединений меди (I, II) и меди (I). Установлено влияние заместителей в пиразолильной группе на эти реакции. Обсуждается влияние на полиморфизм комплексов строения молекул лигандов. Строение большей части синтезированных комплексов установлено по данным рентгеноструктурного анализа, а в других случаях предложены обоснованные гипотезы об их строении.

Автором проанализирована взаимосвязь состава и строения комплексов меди (I) с люминесцентными свойствами. Влияние слабых взаимодействий $\text{Cu}^I \dots \text{Cu}^I$ на люминесценцию комплексов выглядит нетривиально, обсуждение проведено на высоком уровне. Это также интересно в плане материалов на этой основе.

Наиболее нетривиальные результаты, обогащающие наши познания о природе, представлены в разделе 3.6: короткая внутримолекулярная водородная связь $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ ($\text{O} \cdots \text{N} \sim 2.6 \text{ \AA}$) влияет на люминесценцию комплексов цинка (II). Автором показано, что тонкие изменения в структуре комплексов приводят к сильным изменениям люминесценции, в т.ч. таким, которые могут иметь практические приложения, например, управлением цвета эмиссии изменением длины волны возбуждающего света. Автор, понимая важность представленных результатов, показал их воспроизводимость и доказал, что они не связаны с возможными примесями, что для люминесцентных материалов очень важно. Автор провел кинетические исследования люминесценции и дополнил их квантовохимическими расчетами. В такой комбинации достоверными и убедительными выглядят изложенные авторские представления о механизме эмиссии в подобных комплексах.

В *разделе 4* автор обсуждает синтез комплексов железа (II) с бидентатными, тридентатными, тетрадентатными и гексадентатными лигандами. Приведены результаты исследования спинового перехода в этих комплексах. В качестве бидентатных лигандов используются производные 1,2,4-триазола. Комплексы железа (II) с производными 1,2,4-триазола хорошо известны и глубоко изучены. Однако М. Б. Бушуеву удалось получить новые и интересные результаты, включая не описанную ранее новую фазу этого комплекса.

Совместный анализ структурных и магнитных данных по одноядерным комплексам железа (II) с гексадентатными лигандами позволил автору логично связать

сдвиг спинового перехода в высокие T со сжатием октаэдра и усилением тем самым поля лигандов.

В разделе 4.3 приведены результаты исследования комплексов железа(II) с тридентатными лигандами с их «объемным» анализом. Обсуждается синтез, исследование полиморфизма и сольватоморфизма, спинового перехода в комплексах железа (II) с очень сложными (по крайней мере для оппонента) лигандами. Не удивительно, что автор получил новый класс соединений, демонстрирующих спиновый переход. В этом разделе приводятся результаты по *колоссальному* термическому гистерезису спинового перехода в комплексах с очень слабыми изменениями. Полученные результаты могли бы шокировать, но есть область - магнитопластичность твердых тел, в которой показано влияние очень слабых магнитных воздействий с энергией 10^{-4} эВ на стопора дислокаций с энергией активации 1 эВ. В этой области работали сотни ученых в течение полувека, пока не стало ясно, что это реальность и были предложены убедительные механизмы типа спускового крючка. В диссертационной работе М. Б. Бушуева предложены впервые результаты, которые привлекут многих последователей, а *колоссальные* эффекты станут классическими со временем. или одни из первых.

В заключительном разделе 4.4 автор представляет данные по исследованию переходов из низкоспинового состояния в высокоспиновое и обратно в области петли термического гистерезиса. Данные используются для оценки высоты энергетического барьера, разделяющего низко- и высокоспиновое состояния. Полученные оценки логично подтверждают гипотезу о связи *колоссального* термического гистерезиса с высоким активационным барьером.

Можно отметить в целом по этому разделу логичность и последовательность изложения, соразмерному использованию своих и литературных данных для построения общей картины. Качественно написанный текст позволяет ясно видеть новизну полученных результатов.

В **заключении** обсуждаются, как принято в классическом хорошем завершённом исследовании, перспективы, в частности исследования люминесценции (в том числе с переносом протона) и спинового перехода в комплексах с изомерными лигандами на основе пиримидина.

Обоснованность научных положений и выводов, достоверность результатов

М. Б. Бушуев выносит на защиту ряд положений, касающихся подходов к синтезу комплексов, демонстрирующих люминесценцию (в том числе, зависящую от длины волны возбуждающего света), спиновый переход в твёрдом теле и в растворах, а также закономерности и тенденции изменения свойств в рядах комплексов. Все научные положения, вынесенные на защиту, являются обоснованными. Достоверность результатов исследования подтверждается воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных различными взаимодополняющими инструментальными методами, общим высоким уровнем проведения исследований. Сделанные в работе выводы основаны на глубоком анализе и обсуждении огромного массива экспериментальных данных.

Публикации по теме диссертации и апробация результатов

Результаты работы опубликованы в 39 статьях в профильных рецензируемых журналах (список ВАК), входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus, из них 27 статей – в международных журналах и 12 – в российских, а также тезисы 39 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора

Вклад автора заключается не только в идеях и научной постановке целей и задач диссертационной работы, но и в синтезе большей части комплексных соединений и ряда лигандов, а также в проведении большей части магнетохимических исследований, в том числе, исследований кинетики спинового перехода, обработки и интерпретации соответствующих данных.

В большинстве статей М. Б. Бушуев обозначен, как автор, ответственный за переписку (corresponding author), что свидетельствует о том, что написание и опубликование большинства статей выполнялось М. Б. Бушуевым.

Под руководством М. Б. Бушуева выполнен ряд проектов по теме диссертационной работы, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований: «Разработка подходов к синтезу комплексов железа(II) с гибридными азагетероароматическими би- и тридентатными лигандами, обладающих кооперативным высокотемпературным спиновым переходом» (№ 12-03-31032); «Комплексы железа(II) с производными пиримидина: изомерия, полиморфизм, наночастицы, спиновый переход» (№ 15-03-05374); «Комплексы цинка(II) с производными пиримидина и имидазола: люминесценция и внутримолекулярный перенос протона» (№ 18-43-540016).

Под руководством М. Б. Бушуева защищена кандидатская диссертация К. А. Виноградовой «Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди, цинка и кадмия с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами» (2015).

Научная и практическая значимость

Научная значимость результатов диссертации М. Б. Бушуева связана с синтезом:

- 1) новых классов люминесцирующих комплексов меди (I), цинка (II) и кадмия (II), в том числе, синтез принципиально нового класса люминесцирующих соединений – комплексов цинка(II) с производными пиримидина, имеющими короткую внутримолекулярную водородную связь и демонстрирующих люминесцентный отклик на изменение длины волны возбуждающего света и температуры. Отклик, связан с термически активированной замедленной флуоресценцией, внутримолекулярным переносом протона в возбуждённом состоянии и нарушением правила Каши.
- 2) новых классов комплексов железа(II) с тридентатными лигандами, обладающих спиновым переходом как в твёрдом теле, так и в растворах, и демонстрация уникальных особенностей пиримидинового ядра для синтеза подобных комплексов.

Практическая значимость является прямым следствием полученных научных результатов и заключается в новых возможностях синтеза люминесцирующих материалов с откликом на изменение внешних условий – «умных» флуорофоров. Это касается демонстрации возможности использования комплексов меди(I) с пиразолилпиримидинами в качестве люминесцирующих материалов в электролюминесцентных устройствах.

Две статьи, в которых опубликованы результаты, полученные М. Б. Бушуевым и его коллегами, по решению редакций известных международных журналов получили высокий статус. Так, статья Bushuev M.B., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Non-isothermal kinetics of spin crossover // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. N 26. P. 16955-16959 получила статус «*Hot Paper*», а статья Berezin A.S., Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Pervukhina N.V., Naumov D.Y., Bushuev M.B. Excitation-wavelength-dependent emission and delayed fluorescence in a proton transfer system // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 12790-12795 – статус «*Very Important Paper*». Это является независимым международным подтверждением значимости и научной новизны работы, а также актуальности темы исследования.

Пути возможного использования результатов диссертации

Особый интерес представляют свойства комплексов, связанные с термически- и светоиндуцированными переходами, которые можно отнести к «умным» материалам из-за возможности внешнего управления. Исследования в этой области находятся на стыке неорганической химии, химической кинетики, химии твердого тела и материаловедения и принадлежат к числу актуальных направлений современной науки.

Практическое использование результатов диссертации наиболее вероятно в термохромных датчиках и индикаторах с использованием термохромного эффекта комплексов железа(II). Оптимизм основан в т.ч. на технологичности использования термохромного комплекса в тонких полимерных пленках.

Результаты диссертации М. Б. Бушуева могут быть использованы в научно-исследовательской работе организаций, ведущих исследования в области неорганической и физической химии, а также науки о материалах (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН), Институт элементоорганических соединений Российской Академии наук им. А. Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН), Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова РАН (ИОФХ РАН), Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН (ИМХ РАН), Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН), Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН), Институт химической кинетики и горения СО РАН, химические факультеты Московского государственного университета (МГУ), Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ), Нижегородского государственного университета (ННГУ), Южного Федерального университета (ЮФУ), Казанского (Приволжского) Федерального университета (КФУ), Сибирского Федерального университета (СФУ) и Новосибирского государственного университета (НГУ), и другие институты и университеты).

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа М. Б. Бушуева в полной мере соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы»).

Замечания

Замечаний по существу проделанной М. Б. Бушуевым огромной и качественно выполненной работы нет. По представленной работе возникает аналогия - образ тройной точки на фазовой диаграмме воды. Работа ярко междисциплинарная, а отклонения от тройной точки столь малы, что невозможно отнести ее со всей очевидностью к определенной области, что позволило бы критиковать ее с этой позиции. Конечно, с точки зрения материаловедения исследования по потенциальным материалам могут вызвать много вопросов, в основном из-за незавершенности. Конечно, по кинетике полиморфных превращений или по выбору модели топохимического процесса (с. 275) можно придумать много замечаний (например, по математике все корректно, а по химии – неоднозначно), или типа «почему не изучена зависимость а от б». Но совсем не хочется делать подобные замечания, т.к. это уводит в сторону от проделанной работы. К областям науки, очень близким к работе, можно отнести как минимум, неорганическую химию, химию твердого тела, химическую кинетику, спиновую химию, физику твердого тела касательно фазовых превращений, структурную химию, материаловедение и т.п. Даже по списку лиц, которым автор выражает благодарность, видно, насколько широк был круг общения при выполнении исследований. Необходимо принять эту работу как данное. В большой науке такое происходит не в первый раз – на стыке получаются неожиданные результаты. Когда

подобных работ в различных системах наберется побольше, тогда можно будет говорить об оценках лучше-хуже. А пока надо отметить, что очень слабые взаимодействия в сложных химических соединениях могут приводить к очень сильным эффектам. А некоторые эффекты представляют, в том числе и практический интерес. Это показано в диссертационной работе М. Б. Бушуева убедительно и профессионально.

Диссертация написана логично и последовательно, достаточно ясно, несмотря на сложный и огромный материал. Конечно есть опечатки, неудачные выражения, слишком сложные обороты, которые можно было бы отредактировать. Например, на стр. 278 оценка параметра кооперативного взаимодействия приводится в единицах Дж/моль, и тут же предсказанный барьер между спиновыми состояниями в единицах кДж/моль. Но работ без них не бывает, т.к. подобные замечания во многом носят субъективный характер.

Заключение

Диссертация М. Б. Бушуева «Комплексы железа, меди, цинка и кадмия с полиидентатными лигандами – производными азинов и азолов: синтез, свойства, полиморфизм, термически- и светоиндуцированные переходы» соответствует критериям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842, которым должны отвечать диссертации на соискание учёной степени доктора наук. Диссертационная работа М. Б. Бушуева является целостной и актуальной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. Этим достижением являются подходы автора как к получению принципиально нового класса флуорофоров, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий и демонстрирующих эмиссию, чувствительную к температуре и длине волны возбуждающего света, так и к получению новых классов комплексов железа, демонстрирующих спиновый переход в твёрдом теле и в растворах, в том числе кооперативный спиновый переход с широкой петлёй термического гистерезиса.

Наряду с этим, в диссертации М. Б. Бушуева сделан вклад в решение проблем синтеза флуорофоров, демонстрирующих свойства, нетипичные для “конвенциональных” флуорофоров, и установления механизмов, лежащих в основе таких свойств, а также в решение проблемы синтеза комплексов, демонстрирующих спиновый переход с широкой петлёй термического гистерезиса и понимания причин возникновения термического гистерезиса.

Результаты диссертации и защищаемые положения представлены в статьях автора (39 статей) и хорошо апробированы (тезисы 39 докладов). Выводы, сформулированные в диссертации, сомнений не вызывают. Содержание автореферата отражает материал и содержание диссертационной работы. Считаю, что Бушуев Марк Борисович заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент


Доктор химических наук,

Старший научный сотрудник Лаборатории химического материаловедения

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии

твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

(ИХТТМ СО РАН)

 / Зырянов Владимир Васильевич

07.05.2019

Контактные данные
Зырянов Владимир Васильевич
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твёрдого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)
Ул. Кутателадзе, д. 18,
Новосибирск,
630117
e-mail: vladinetta@gmail.com
Телефон: +7 913 740 44 22

Подпись Зырянова В. В. заверяю
Ученый секретарь Института химии
твёрдого тела и механохимии СО РАН
доктор химических наук



/ Шахтшнейдер Татьяна Петровна