

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института неорганической химии имени А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук, МИНОБРНАУКИ России  
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Бушуева Марка Борисовича**  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 22 мая 2019 года № 12

О присуждении *Бушуеву Марку Борисовичу*, гражданину Российской Федерации ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «*Комплексы железа, меди, цинка и кадмия с полидентатными лигандами – производными азинов и азолов: синтез, свойства, полиморфизм, термически- и светоиндуцированные переходы*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите *13 февраля 2019 г., протокол № 4* диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель *Бушуев Марк Борисович*, 1978 года рождения, на момент защиты диссертации является старшим научным сотрудником лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН. В 2003 г. защитил кандидатскую диссертацию «Синтез и физико-химическое исследование координационных соединений Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 1,2,4-триазолами и тетразолами» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) в диссертационном совете Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории металл-органических координационных полимеров в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

*Официальные оппоненты:*

- *Фурсова Елена Юрьевна*, гражданка России, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;
- *Шелковников Владимир Владимирович*, гражданин России, доктор химических наук, заведующий лабораторией органических светочувствительных материалов ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;
- *Зырянов Владимир Васильевич*, гражданин России, доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химического материаловедения ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск дали **положительные** отзывы на диссертацию.

*Ведущая организация* – ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва, в своем **положительном заключении**, утверждённом проректором МГУ им. М.В. Ломоносова д.ф.-м.н., профессором Федяниным Андреем Анатольевичем и подписанном д.х.н., профессором, ведущим научным сотрудником кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Кузьминой Наталией Петровной, заведующим кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, д.х.н., профессором Шевельковым А.В., учёным секретарём кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова к.х.н. Климашиной А.С. и и.о. декана химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, членом-корреспондентом РАН, д.х.н., профессором Калмыковым С.Н., указала, что: «...диссертация Бушуева Марка Борисовича является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема, в рамках которой разработан подход к направленному синтезу координационных соединений элементов с конфигурацией  $d^{10}$  и железа(II) с уникальными термо- и светоиндуцированными свойствами путём модифицирования азаароматических лигандов, что является вкладом в современную неорганическую химию и материаловедение и что соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, а ее автор Бушуев Марк Борисович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.».

Доклад М.Б. Бушуева по теме диссертации заслушан и обсужден на заседании научного коллоквиума кафедры неорганической химии 27 марта 2019 г., отзыв на диссертацию и автореферат заслушан и утвержден на заседании кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, протокол заседания № 59 от 8 апреля 2019г.

По теме диссертации соискатель имеет 39 работ, опубликованных в рецензируемых научных журналах, из них 12 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 27 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объём опубликованных работ составляет 314 стр. (19,6 печ. л.), 39 работ опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов; публикаций в электронных научных изданиях нет.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. **Bushuev M.B., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Non-isothermal kinetics of spin crossover // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 26. P. 16955-16959 (статус “Hot paper”).**
2. **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”).**

3. Bushuev M.B. Kinetics of spin crossover with thermal hysteresis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 5586-5590.
4. Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Vinogradova K.A., Gatilov Y.V., Hysteretic spin crossover in isomeric iron(II) complexes // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 9585-9591.
5. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Logvinenko V.A., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Shundrina I.K., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. A mononuclear iron(II) complex: cooperativity, kinetics and activation energy of the solvent-dependent spin transition // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. N 1. P. 107-120.
6. Vinogradova K.A., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Rakhmanova M.I., Per-vukhina N.V., Naumov D.Yu., Sheludyakova L.A., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P., Bushuev M.B. Halide impact on emission of mononuclear copper(I) complexes with pyrazolylpyrimidine and triphenylphosphine // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 2953-2960.
7. Bushuev M.B., Daletsky V.A., Pishchur D.P., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. Unprecedented bistability domain and interplay between spin crossover and polymorphism in a mononuclear iron(II) complex // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. № 10. P. 3906-3910.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные, 6 – с замечаниями, 1 – без замечаний. Отзывы поступили от: *д.х.н., профессора Черкасовой Т. Г.*, директора института химических и нефтегазовых технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева» (г. Кемерово); *к.х.н., доцента Бурлова А.С.*, заведующего Отделом химии координационных соединений, главного научного сотрудника НИИ физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» и *д.х.н. Ураева А.И.*, главного научного сотрудника НИИ физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» (г. Ростов-на-Дону); *д.х.н., профессора Юхина Ю.М.*, руководителя Группы неорганического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск); *д.х.н., доцента Шакировой О.Г.*, заведующей кафедрой «Технология переработки нефти и полимеров» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» (г. Комсомольск-на-Амуре); *д.х.н. Мирочника А.Г.*, заведующего лабораторией светотрансформирующих материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Владивосток); *д.х.н. Сидельникова А.А.*, старшего научного сотрудника Группы реакционной способности твердых веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск); *к.х.н. Чижика С.А.*, старшего научного сотрудника Группы реакционной способности твердых веществ Федерального государственного бюджетного учреждения

науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск).

Большинство *замечаний к автореферату* имеют уточняющий и рекомендательный характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа М. Б. Бушуева **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к докторским диссертациям, а её автор, М. Б. Бушуев, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации* обосновывается компетентностью оппонентов и ведущей организации в области синтеза и исследования физико-химических свойств неорганических и координационных соединений и материалов на их основе. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- *развита* координационная химия железа(II), меди(I), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с полидентатными лигандами – производными азолов и азинов и разработаны методики синтеза порядка 150 новых комплексных соединений;
- *установлено* влияние строения молекул лигандов (включая изомерию молекул лигандов и возможность образования короткой внутримолекулярной водородной связи) и условий синтеза (включая термическое циклирование) на состав, строение, полиморфизм и сольватоморфизм комплексов, их люминесцентные и магнитные свойства;
- *продемонстрирован* синтетический потенциал лигандов – производных пиримидина, для синтеза комплексов, обладающих люминесценцией, чувствительной к изменению внешних условий, и комплексов, демонстрирующих спиновый переход;
- *разработаны* подходы к созданию принципиально нового класса люминесцирующих соединений – комплексов цинка(II) с производными пиримидина, имеющими короткую внутримолекулярную водородную связь  $O-H \cdots N$  ( $O \cdots N \approx 2.6 \text{ \AA}$ ) и демонстрирующих изменение цвета эмиссии при изменении длины волны возбуждающего света;
- *разработаны* подходы к направленному изменению поля лигандов – би-, три- и полидентатных производных азолов и азинов, что позволило направленно влиять на спиновое состояние и температуру спинового перехода в комплексах железа(II);
- *разработаны* подходы к синтезу новых классов комплексов железа(II) на основе полидентатных лигандов – производных азолов и азинов, демонстрирующих спиновый переход в твёрдом теле и в растворах, в том числе, кооперативный спиновый переход с широкой петлёй термического гистерезиса, в том числе с гигантским термическим гистерезисом шириной до 150К;
- *систематизировано* влияние условий синтеза и термического циклирования на образование полиморфных и сольватоморфных модификаций комплексов железа(II) и переходы между ними.
- *исследовано* влияние изомерии N-донорных лигандов на состав, строение и магнитные свойства комплексов железа(II); впервые обнаружен кооперативный спиновый переход с термическим гистерезисом в комплексах железа(II) с изомерными N,N,N-тридентатными лигандами, что открывает возможности для поиска комплексов, проявляющих кооперативный спиновый переход, на основе изомерных лигандов.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- получена фундаментальная информация о методах синтеза, строения, полиморфизме, превращениях (включая переходы между полиморфными/сольватоморфными модификациями) комплексов железа, меди, цинка и кадмия с полидентатными лигандами – производными азолов и азинов;
- исследован механизм люминесценции, чувствительной к изменению внешних условий, в комплексах цинка(II), имеющих короткую внутримолекулярную водородную связь O–H···N (O···N ≈ 2.6 Å), и обнаружено, что он связан с такими процессами, как термически активированная замедленная флуоресценция, внутримолекулярный перенос протона в возбуждённом состоянии и нарушением правила Каши.
- определены факторы, влияющие на спиновое состояние и температуру спинового перехода в комплексах железа(II) с би-, три- и полидентатными лигандами, к которым относятся размер металлоцикла, дентатность лиганда, тип азаароматического фрагмента, а также природа и наличие заместителей в лигандном остове;
- разработаны подходы к экспериментальной оценке энергии активации спинового перехода; впервые оценена энергия активации спинового перехода и показано, что термический гистерезис в комплексах железа(II) связан с высоким барьером между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

- разработаны подходы к созданию принципиально нового класса флуорофоров – комплексов цинка(II), демонстрирующих изменение цвета эмиссии при изменении длины волны возбуждающего света и изменении температуры, что открывает новые возможности для синтеза «умных» люминесцирующих материалов и сенсоров, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий;
- показана принципиальная возможность использования комплексов меди(I) с пирозолилпиримидиновыми лигандами в качестве светоизлучающих компонентов электролюминесцентных устройств;
- разработан подход к внедрению комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами в полимерную матрицу, что позволяет создавать материалы – термохромные плёнки, демонстрирующие резкий переход окраски розовый–белый, переход между диамагнитным и парамагнитным состоянием материала и вапохромное поведение по отношению к парам летучих кислот и аммиака, что позволяет использовать эти материалы как сенсоры.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

- в работе использовались современные физико-химические методы установления состава, строения и физико-химических свойств координационных соединений с N-донорными лигандами, включая такие методы, как элементный анализ, ЯМР-спектроскопия (<sup>1</sup>H, комплексы цинка(II) и меди(I)), Мёссбауэровская спектроскопия (комплексы железа(II)), электроспрей масс-спектрометрия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, магнетохимия (комплексы железа(II), меди(II) и меди(I,II)), калориметрия, ИК- и электронная спектроскопия. Полученные различными методами данные согласуются между собой, формируя непротиворечивую картину строения и свойств изучаемого класса координационных соединений;

