

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

**Гусева Алексея Николаевича на тему: «КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ФУНКЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ПИРИДИЛТРИАЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ,
ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА»,**

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности:

02.00.01 – неорганическая химия

Новым перспективным направлением современной координационной химии является синтез и изучение координационных соединений с люминесцентными свойствами. Интерес к подобным соединениям имеет фундаментальный и прикладной аспекты. Первый связан с установлением взаимосвязи между составом и строением комплексов и их фотофизическими характеристиками, второй – с использованием как прекурсоров электролюминесцентных материалов и биологических меток. Удобным объектом для поиска новых материалов, обладающих высокой люминесцентной активностью, являются координационные соединения 1,2,4-триазола и его производных. В литературе есть данные об интенсивной флуоресценции ряда триазольных комплексов цинка кадмия и рутения в твёрдом состоянии. Однако внедрение в практику таких соединений до сих пор сдерживается низкой термической стабильностью и плохой растворимостью в малополярных растворителях, что делает невозможным получение качественных тонких плёнок.

Не менее интересным направлением развития химии функционализированных 1,2,4-триазолов является целенаправленный синтез полиядерных координационных соединений. Такие соединения в зависимости от состава и строения могут проявлять уникальные магнитные, оптические, сорбционные и др. свойства. Вместе с тем, полиядерные комплексы органических лигандов, содержащих гетероциклы, функционализированные дополнительными хелатоформными группами, до сих пор остаются малоизученным объектом, во многом из-за низкой растворимости. Этот факт вынуждает использовать трудновоспроизводимые методы сольвотермального синтеза для получения поликристаллических образцов. Разработка простых и эффективных методов синтеза координационных соединений d- и f-металлов с данными лигандами откроет широкие возможности их применения для создания нового поколения материалов, в первую очередь оптических и магнитных.

С учётом всего вышеуказанного тему диссертации, представленную к защите Гусе-

вым А.Н., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Гусева А.Н. написана по традиционному плану, она изложена на 348 страницах и состоит из введения, 7 глав, выводов, списка цитируемой литературы (387 наименований) и два приложения.

Во *введении* кратко, но ёмко сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В *литературном обзоре* проанализировано современное состояние координационной химии триазольных лигандов, динамично и интересно изложены литературные данные о способах координации и свойствах функционализированных триазолов. Приведённые в обзоре данные чётко обосновывают актуальность исследования и определяют выбор объектов для изучения.

Глава 2 посвящена описанию методик синтеза органических лигандов и координационных соединений на их основе. Детально описаны использованные физико-химические методы, которые позволили однозначно идентифицировать новые соединения и установить их свойства.

В *Главах 3–7* автор анализирует полученные результаты, приводит описание строения соединений, их оптических и магнитных свойств и подходов к их практическому применению. Основной акцент сделан на поиск корреляций между структурой и свойствами синтезированных соединений.

Отличительной особенностью представленной диссертации является наличие хорошо систематизированных данных о влиянии природы заместителей в пиридилтриазольных лигандах на способы координации, особенности молекулярного и кристаллического строения и свойства комплексов на их основе. Необходимо отметить также надёжное экспериментальное подтверждение полученных результатов.

Основные итоги тщательно проведённой диссертационной работы сводятся к следующему:

Осуществлено систематическое исследование новых моно- и полинуклеирующих лигандов на основе пиридилтриазолов. Проанализированы данные о структурных особенностях синтезированных соединений и их физико-химических свойствах. Представленные материалы могут служить физико-химической основой для получения новых эффективных оптических материалов.

- Предложен новый способ функционализации пиридилтриазолов за счёт введения в 5-ое положение триазольного кольца люминофорных заместителей азометинового

типа, а также за счет спейсерирования пиридилтриазольных фрагментов. Изучены фотофизические свойства синтезированных триазолов. Установлены корреляции «структура-свойство» и факторы, определяющие параметры фотолюминесценции. Сформулированы условия использования пиридилтриазолов для люминесцентного определения ионов цинка.

- Описаны и проанализированы магнитные свойства полиядерных координационных соединений с парамагнитными 3d и 4f металлами. Установлены структурно-магнитные корреляции.
- Исследованы фотофизические свойства координационных соединений d^{10} -металлов с функционализированными триазолами. Установлены факторы, определяющие интенсивность и положение максимума фотолюминесценции твёрдых образцов и растворов.
- Изучен комплекс физико-химических и люминесцентно-спектральных характеристик гомо- и гетеролигандных координационных соединений РЗЭ с различными функционализированными пиридилтриазолами. Продемонстрирована возможность использования производных пиридилтриазола для сенсбилизации ионной люминесценции комплексов лантанидов, как для твердых образцов, так и для растворов.
- Предложен новый класс рН-сенсоров и сенсоров на ион цинка на основе функционализированных пиридилтриазолов и комплексов на их основе.
- Сочетание высокой термической стабильности и эффективной фотолюминесценции позволяет использовать координационные соединения d^{10} -металлов и лантанидов с пиридилтриазолами в качестве эмиттеров для электролюминесцентных устройств. Созданные электролюминесцентные ячейки демонстрируют высокую эффективность при низком пороговом напряжении. Наличие пиридилтриазольных фрагментов улучшает электрон-транспортные свойства плёнок и позволяет уменьшить количество слоёв электролюминесцентных устройств при сохранении яркости свечения.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты представляют интерес для целенаправленного получения высокоэффективных фото- и электролюминесцентных координационных соединений, обладающих интенсивной люминесценцией в видимой и ин-

фракрасной областях спектра. Найденные корреляции «структура-свойство» открывают перспективы для научно обоснованных методов получения новых оптических и магнитных материалов.

Диссертационная работа имеет логическое изложение материала, прекрасно читается.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

- Глава 3: почему для получения люминесцентных комплексов были выбраны именно d^{10} -металлы? Почему среди d^{10} -металлов были выбраны только Zn^{II} , Cd^{II} и Ag^I ? Были ли попытки получения комплексов с Hg^{II} , Au^I и Cu^I ?
- В каком виде находились образцы при регистрации спектров люминесценции твёрдых образцов? Монокристалл, поликристаллический порошок или смесь с KBr ? Изучалось ли влияние степени диспергированности образцов на спектры люминесценции?
- В начале главы 5 пишется об исследовании комплексов 3d- и 4f-металлов, однако среди 3d металлов были взяты только Cu^{II} , Fe^{II} и Mn^{II} . Чем обусловлен выбор именно этих металлоцентров и именно в данной степени окисления? Предпринимались ли попытки получения комплексов с другими 3d-металлами? Обсуждение комплекса марганца находится в главе, посвящённой железу. Следовало бы выделить отдельную главу для данного комплекса, поскольку его наличие в главе, посвящённой не ему, вводит в заблуждение.
- В постановке цели и задач диссертации сказано, что одной из задач является изучение корреляции «структура–свойства». В диссертации нет информации по установлению той или иной корреляции. Имеются лишь некоторые обнаруженные закономерности на качественном уровне.
- То, что приводится в диссертации как «выводы» скорее можно назвать «заключением» или «аннотацией», но никак не выводами. Вывод – это переход от посылок к следствиям по правилам логики. В работе же есть аннотация, но нет выводов с точки зрения канонического толкования этого термина.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющих в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 34

статьях в отечественных и зарубежных изданиях, индексируемых наукометрической базой Scopus и апробированы на региональных, всероссийских и международных конференциях.

Диссертационная работа Гусева А.Н. соответствует паспорту специальности 02.00.01 – *неорганическая химия* (области исследования 1–7). Считаю, что диссертационная работа заслуживает высокой оценки и полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям, а Гусев Алексей Николаевич заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – *неорганическая химия*.

Официальный оппонент
заведующий кафедрой физической органической химии
Санкт-Петербургского государственного
университета, член-корреспондент РАН
доктор химических наук
Кукушкин Вадим Юрьевич

Институт химии
Санкт-Петербургский государственный
университет, Университетский пр. 26
Петродворец, 198504, Российская федерация
т. +7(812) 428 4582, e-mail: kukushkin@vk2100.spb.edu

10 ноября 2015 г., Санкт-Петербург

Подпись В. Ю. Кукушкина заверяю

ПОДПИСЬ РУКИ
ЗАВЕРЯЮ
ВЕДУЩИЙ СПЕЦИАЛЬНЫЙ
ОТДЕЛ КАДРОВ
ПОДСТЯН

Кукушкин В.Ю.

