

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Гусева Алексея Николаевича «Координационные соединения функционализированных пиридилтриазолов: синтез, строение, оптические и магнитные свойства», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность исследования. В последние годы повышенный интерес вызывают исследования в области конструирования полифункциональных координационных соединений с несколькими заданными свойствами и поиск корреляций между их структурой и свойствами. Решение подобных задач выдвигает на первый план проблемы молекулярного дизайна лигандов, которые в значительной мере определяют не только строение целевых координационных соединений, но и их свойства. Особый интерес вызывают новые люминесцентные материалы, которые помимо высокого квантового выхода люминесценции должны обладать рядом дополнительных свойств: простота получения, низкая себестоимость, надежность и долговечность при эксплуатации.

Одним из перспективных объектов для создания соединений с заданными свойствами являются пиридилтриазолы и их производные. Особенности строения комплексов d- и f-металлов с данными лигандами определяются различными факторами, в первую очередь, природой металла и типом заместителей в лиганде. Молекулярный дизайн пиридилтриазолов с целью получения координационных соединений, обладающих новыми практически важными свойствами, существенно расширяет донорные возможности таких лигандов и часто приводит к комплексам с нетривиальной топологией и свойствами. Среди координационных соединений пиридилтриазолов следует отметить комплексы, проявляющие молекулярный магнетизм, системы со спиновыми переходами и эффективные фото-, электро- и триболоминесцентные соединения. Особый интерес вызывает перспектива использования координационных соединений пиридилтриазолов для создания эффективных электролюминесцентных устройств. Тем не менее, примеры использования координационных соединений функционализированных триазолов в качестве эмиттеров в литературе не описаны. Таким образом, *тематика диссертационного исследования актуальна как в фундаментальном, так и в прикладном отношении.*

Соответствие научным специальностям. Как указано в паспорте научной специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, содержанием диссертационной работы должны быть дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами, а также взаимосвязь между составом,

строением и свойствами неорганических соединений. Реальное содержание и цель диссертационной работы А.Н.Гусева полностью отвечают этой формулировке.

Достижение намеченной цели потребовало решения ряда задач, связанных с синтезом и исследованием новых координационных соединений с заданными свойствами. В частности, диссертант должен был: 1) синтезировать функционализированные пиридилтриазолы и исследовать их физико-химические свойства; 2) разработать и реализовать на практике рациональные пути синтеза координационных соединений с лигандами данного типа; 3) исследовать оптические и магнитные свойства полученных комплексов и изучить корреляции «структура - свойства»; 4) получить новые оптические материалы на основе функционализированных пиридилтриазолов и исследовать их характеристики.

Перечисленные задачи соответствуют научной специальности 02.00.01 - Неорганическая химия. Успешное решение указанных задач обеспечило возможность достижения основной цели диссертационной работы.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа представлена на рецензию в виде рукописи объемом 348 страниц. Она включает введение, семь глав, выводов, списка цитируемой литературы (387 наименований) и два приложения. Структура диссертационной работы логична и довольно традиционна.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, показана научная новизна и области практического применения полученных результатов.

Первая глава (37 стр.) является обзором научной литературы по способам координации лигандов на основе 1,2,4-триазола, методам синтеза полиядерных кластеров на основе пиридилтриазолов, а также данным о люминесцентных свойствах координационных соединений функционализированных триазолов. С моей точки зрения, литобзор достаточно полон, отражает новые достижения в этой области и объективно их освещает. В конце главы сформулированы Заключение и обоснование выбора объектов исследования.

Вторая глава является экспериментальной частью (17 страниц), где описаны методики синтеза лигандов и координационных соединений на их основе, а также методика физико-химических методов исследования синтезированных соединений.

Главы с третьей по седьмую (суммарно 208 страниц) представляют собой обсуждение полученных результатов. Так, в третьей главе представлено описание синтеза, строения, физико-химических и биологических свойств функционализированных 1,2,4-триазолов и координационных соединений d^{10} -металлов на их основе.

В четвёртой главе приведены результаты исследования гетеролигандных комплексов состава $\text{Ln}(\text{diket})_3\text{L}$, где Hdiket - ацетилацетон и дибензоилметан; Ln - Dy(III), Nd(III), Tb(III), Gd(III), Eu(III), Yb(III), Er(III), L – триазолы.

В пятой главе описаны синтез, строение и физико-химические свойства координационных соединений Cu(II), Fe(II), Mn(II), Tb(III), Gd(III), Dy(III) и Nd(III) с некоторыми амидразонами.

В шестой главе приведены результаты исследования способов координации спейсерированных пиридилтриазолов и свойств координационных соединений на их основе. При этом ставилась задача исследования факторов, определяющих возможность получения полиядерных комплексов, а также изучение факторов, определяющих обмен между парамагнитными центрами.

В седьмой главе представлены результаты исследования строения и физико-химических свойств координационных соединений лантанидов со спейсерированным триазолами. Синтезированы и охарактеризованы три класса соединений: гетеролигандные молекулярные комплексы $\text{Ln}(\text{diket})_2\text{HL}$, гетеролигандные катионные комплексы $[\text{Ln}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{L}]\text{X}$ (X - хлорид или нитрат-анион) и молекулярные гомолигандные комплексы $[\text{LnL}27(\text{HL}27) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Объём проведенного эксперимента исключительно велик, что благоприятно сказалось на обоснованности выводов. Полученные данные хорошо обобщены и убедительно интерпретированы. Результаты обсуждаются на высоком теоретическом уровне.

Список литературы содержит 387 ссылок и оформлен в соответствии с действующим ГОСТом. Оформление диссертации и автореферата в целом не вызывает замечаний, хотя встречаются отдельные неудачные выражения и опечатки.

На защиту вынесено 10 научных положений. Они оригинальны, основаны на достоверных экспериментальных данных, приведенных в соответствующих разделах диссертационной работы. В целом эти положения отвечают заявленным целям и задачам работы, не вызывая серьезных возражений.

Основные достижения рецензируемой диссертационной работы сводятся к следующему: осуществлено систематическое исследование новых моно- и полинуклеирующих лигандов на основе бис(пиридил)триазолилалканов и пиридилтриазолов, функционализированных азометиновыми группами, и координационных соединений на их основе. Проанализирован большой массив данных о структурных особенностях синтезированных соединений, их физико-химических и биологических свойствах. Определены направления практического применения синтезированных комплексов.

Несмотря на общую положительную оценку данной диссертационной работы, имеются замечания:

1. Одними из интересных и перспективных являются результаты измерения электролюминесценции, однако в тексте диссертации отсутствуют сведения о выборе материалов, которые используются при получении электролюминесцентных устройств. Это имеет важное значение, так как, варьируя инжекционные и транспортные слои, можно существенно повысить электролюминесцентные характеристики.
2. При приведении данных по биохимическим свойствам полученных соединений отсутствует их сравнение с известными препаратами, которое позволило бы говорить о перспективности использования соединений в качестве фунгицидных препаратов.
3. Приведенные в работе результаты анализа ЭПР спектров и данных магнетохимических измерений, безусловно, интересны. Однако их интерпретация не совсем корректная и полная, например, не совсем понятно, каким образом осуществлялось решение уравнений при анализе данных магнетохимических измерений.
4. К сожалению, текст диссертационной работы и автореферата не лишен ряда ошибок, опечаток и стилистических неточностей. Не ясен выбор ряда применяемых терминов.

Заключение. Тщательное изучение диссертационной работы и ряда публикаций А.Н. Гусева позволяет сделать следующие выводы:

1. Рецензируемая диссертационная работа выполнена по актуальной тематике и является завершенным научным исследованием. Содержание работы соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Работа оригинальна, имеет внутреннее единство, цель работы достигнута. Не вызывает сомнений личный вклад диссертанта в достижение цели. Положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, в целом оригинальны, хорошо обоснованы и соответствуют экспериментальным данным. Вышеизложенные замечания рецензента не меняют общую высокую оценку работы А.Н. Гусева.

2. Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям действующих нормативных документов и не включают данные, запрещенные к публикации в открытой печати. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 34 научных статьях в рецензируемых журналах, в 2 патентах на полезную модель, 2 монографиях (в соавторстве), 2 патентов и 37 статей. Результаты работы доложены на представительных научных конференциях. Содержание автореферата и опубликованных трудов диссертанта полностью отвечает содержанию диссертации.

3. Результаты проведенных исследований имеют как теоретическое, так и практическое значение: позволяют осуществлять целенаправленное получение

высокоэффективных фото- и электролюминесцентных координационных соединений, обладающих интенсивной люминесценцией в видимой и инфракрасной областях спектра. Найденные корреляции «структура-свойство» открывают перспективы для научно обоснованных методов получения новых оптических и магнитных материалов.

4. Диссертантом разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, закладывающее основы использования координационных соединений функционализированных пиридилтриазолов при создании новых магнитных и оптических материалов.

Считаю, что рецензируемая диссертационная работа А.Н. Гусева является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и даны практические рекомендации, совокупность которых можно квалифицировать как крупное научное достижение в области неорганической химии. Диссертация А.Н. Гусева полностью соответствует критериям, изложенным в пункте 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением № 842 правительства РФ от 24 сентября 2013 г., с учетом изменений, введенных постановлением Правительства РФ № 723 от 30 июля 2014 г. Автор этой диссертации – Алексей Николаевич Гусев - является известным и высококвалифицированным специалистом, сложившимся исследователем. Убежден, что ему может и должна быть присуждена ученая степень доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 - Физическая химия),
профессор кафедры физической и коллоидной химии Южного федерального
университета, профессор

В.В. Луков

8 ноября 2015 г.


Луков Владимир Викторович

Почтовый адрес: 344090 г. Ростов-на-Дону,

ул. Зорге, 7, Химический факультет ЮФУ

Электронный адрес: vlukov@mail.ru

Телефон: 8(903)297-51-48)

Подпись д.х.н. Лукова В.В. за печатью
5
Профессор по естественно-научному и физико-математическому направлениям

Мехлиш А.В.