

Отзыв официального оппонента

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

Диссертационная работа Алексея Николаевича Гусева посвящена исследованию оптических и магнитных свойств координационных соединений на основе функционализированных триазолов. Успех данной работы обеспечивается тем, что автор основными объектами своего исследования делает комплексы на основе бис-пиридилтриазольных лигандов, в которых два хелатирующих по типу пинцера лиганда фрагмента связаны моно-, би-, три- или тетраметиленовым конформационно подвижным мостиковым фрагментом. Осуществление такой работы оказалось возможным благодаря тому, что диссертант сам осуществил синтез указанных лигандов. Полученные результаты показывают уникальность мостиковых полидентатных лигандов на основе двух полифункциональных фрагментов, связанных мостиковой группировкой различной длины. Они убедительно демонстрируют то, что существует круг соединений, поведение и свойства которых резко отличаются от хорошо исследованных систем на основе известных мостиковых лигандов, в которых мостиковым фрагментом связаны две одинаковые функциональные группы (например, аминогруппа, карбоксильная группа). Хотя ранее и осуществлялись исследования, в которых использовались димеризованные хелатирующие лиганды, подобные работы крайне малочисленны. Новые данные, приведенные в диссертации, существенно расширяют возможности направленного синтеза полиядерных координационных соединений и открывают новые возможности для широкого круга исследователей. Детальное исследование химического поведения, оптических и магнитных свойств полученных соединений, биологической активности некоторых из них, показывают перспективность использования их в качестве функциональных материалов и в качестве препаратов, обладающих различными типами биологической активности. Полученные результаты и сделанные на их основе выводы и обобщения подтверждены комплексом современных методов исследования, для большинства новых соединений осуществлено прямое определение структуры методом рентгеноструктурного анализа. Поэтому достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Все это позволяет констатировать высокую актуальность осуществленного Гусевым Алексеем Николаевичем исследования, научную новизну полученных им результатов и несомненную практическую значимость данной работы.

Текст диссертации изложен на 348 страницах. Список использованной литературы содержит 387 наименований. Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка использованной литературы, приложения 1 и приложения 2. Учитывая большой объем списка использованной литературы и приложения, а также большое количество рисунков и таблиц, можно отметить достаточно лаконичное и четкое изложение материала. После каждой главы даются краткие выводы, в которых подводятся основные итоги и делаются необходимые обобщения.

В первой главе диссертантом анализируются известные аналогичные лиганды и комплексы на их основе. Анализ известных результатов позволил автору увидеть наиболее перспективные пути исследований и увидеть неиспользованные другими авторами возможности.

Вторая глава (и приложения) являются экспериментальной частью данной работы. В ней приведены методики синтеза лигандов и координационных соединений на их основе. Описаны методики физико-химических методов исследования.

Третья глава посвящена описанию синтеза, строения физико-химических и биологических свойств функционализированных 1,2,4-триазолов и координационных соединений d^{10} -металлов на их основе.

В главе 4 приведены результаты исследований гетеролигандных комплексов, в которых координационное окружение комплексов лантанидов образовано тремя хелатно связанными дикетонатными анионами и молекулой хелатирующего производного триазола. На примере ряда таких лигандов автор показывает их существенные преимущества по сравнению с таким лигандом-сенситизатором как 1,10-фенантролин, находит наиболее эффективный лиганд-сенситизатор и получает серию изоструктурных комплексов на его основе. Исследование фотолюминесцентных свойств этих твердых растворов позволило диссертанту подобрать состав, люминесценция которого визуально воспринимается как белое свечение. Таким образом, автор продемонстрировал изящное решение одной из актуальных задач современного материаловедения: получения «белого люминофора». Используемый автором способ является эффективным подходом к настройке спектров люминесценции. Поскольку конечный материал представляет собой твердый раствор, то это обеспечивает и простоту его получения, и простоту модификации.

Глава 5 посвящена синтезу и исследованию лигандов, в которых два одинаковых амидразоновых фрагмента связаны мостиковым фрагментом по типу голова к голове, и комплексов на их основе. Диссертантом использовался биспикилоксалиламидразон, который не имеет мостикового конформационно подвижного фрагмента и соединения с моно-, би- и триметиленовыми мостиковыми фрагментами. Интересно отметить, что комплексы 3d-металлов имеют только биядерное строение, тогда как комплексы лантанидов, в зависимости от отсутствия или наличия и длины конформационно подвижного мостикового фрагмента имеют четырехъядерное, биядерное или полимерное строение. Полученные результаты в настоящее время можно оценить как очень важные для понимания химии полиядерных соединений. Известно очень много примеров бидентатных лигандов, в которых в зависимости от длины и конформационной подвижности мостикового фрагмента, связывающего донорные атомы, наблюдается переход от преимущественно мостиковой и хелатной координации (в четырехчленных циклах) к типично хелатной (в пятичленных и шестичленных циклах) и, наконец, к преимущественно мостиковой координации при наличии не менее четырех атомов, связывающих два донорных. Значительно более сложную картину демонстрируют соединения с полидентатными лигандами, в которых часть донорных атомов обеспечивает образование хелатного цикла или системы конденсированных хелатных циклов, а оставшийся атом (или атомы) обеспечивают связывание с другим металлоцентром. Такие донорные атомы могут быть в составе точно такого же хелатирующего фрагмента, как в случае симметричных лигандов, используемых в данной работе. Ее отличительной и сильной стороной является то, что варьируется длина конформационно подвижного сочленения (от 0 до 4 мостиковых атомов) и рассматриваются соединения металлов разной природы 3d-, 4d- и 4f-элементов. Строение лигандов допускает как формирование биядерных структур, так и более сложных молекулярных полиядерных комплексов и координационных полимеров.

Исключить образование фрагментов цепей за счет связывания молекулами амидразонов нельзя, однако даже в случае координационного полимера на основе лиганда с диметиленовым мостиком можно констатировать лишь образование биядерных фрагментов, а формирование полимерной цепи обеспечивается только участием мостиковых нитратных анионов. Другой структурный мотив наблюдается только в случае комплексов лантанидов с биспикилоксалиламидразоном, что в целом неудивительно, поскольку мостиковый фрагмент в нем отсутствует и реализовался другой вариант самосборки. Полученные с указанным кругом металлов экспериментальные данные показывают устойчивость биядерных систем на основе использованных диссертантом

лигандов. Возможно выйти за пределы наблюдаемых ограничений позволило бы использование инертных комплексов иридия, осмия (возможно, и платины(IV)) или удлинение мостикового фрагмента.

Шестая глава посвящена синтезу и исследованию спейсерированных триазолов и комплексов на их основе. Показано, что для молекулярной формы лигандов только в случае монометиленового мостика наблюдается образование четырехъядерных комплексов меди и кобальта. Образование моноядерных комплексов в этом случае исключается строением лиганда. В случае большей длины спейсера наблюдается образование моноядерных комплексов с формально семи-, восьми- и девятичленным хелатным циклом. Такой способ типичен только для молекулярной формы спейсерированных лигандов. Их депротонирование закономерно приводит к формированию комплексов другого строения, причем в этом случае наблюдается заметно большее структурное разнообразие и возможности модификации полученных комплексов. Очень интересен пример наращивания металлоостова биядерного комплекса (стр. 191,192 диссертации), фактически диссертант демонстрирует способность биядерного катионного комплекса выступать в роли металлосодержащего лиганда по отношению к другому координационно ненасыщенному катионному же фрагменту. Это результат показывает возможность использования этого комплекса (а вероятно, и многих других, полученных диссертантом) в качестве устойчивого структурного фрагмента для направленной сборки полиядерных соединений. Очевидно, что способ наращивания металлоостова, найденный диссертантом, может быть использован и для получения гетерометаллических соединений. Приведенный на рисунке 19 автореферата комплекс меди с мостиковым металлофрагментом $\{CuCl_2\}$ вероятно может быть переметаллирован с получением аналогичных мостиковых фрагментов с атомом палладия, платины или с мостиковым атомом серебра.

Следует отдельно рассмотреть биядерные комплексы с мостиковыми оксалатными анионами. Вероятно, этот результат показывает возможность получения других соединений, в которых аналогичные металлофрагменты могут быть связаны и другими анионами. С учетом примеров участия различных анионов в формировании полиядерных комплексов на основе спейсерированных триазольных лигандов следует ожидать очень интересных результатов в случае развития этого направления работы. Следует отметить и перспективность использования известных гигантских анионных комплексов (полиоксометаллатных и др.), вероятно, в данном случае вполне уместно ожидать каких-то темплатных синтезов с участием анионов.

Седьмая глава посвящена синтезу и исследованию комплексов лантанидов со спейсерированными триазолами. Показана высокая экранирующая способность, обеспечиваемая мостиковым фрагментом, этот фактор обеспечивает и асимметрию ближайшего окружения центрального атома. Как и в случае мономерных производных триазола, показано увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с 1,10-фенантролином в гетеролигандных комплексах с дикетонатными лигандами. Высокая экранирующая способность пиридилтриазольных лигандов препятствует вхождению во внутреннюю сферу комплексов молекул растворителей и обеспечивает сохранение ионной люминесценции даже в водных растворах. Диссертант обращает внимание на то, что пиридилтриазолы являются перспективными материалами для электролюминесцентных устройств, для создания электрон-транспортных слоев. Исходя из этого, он предположил и подтвердил экспериментально то, что использование комплексов на основе синтезированных им триазольных лигандов может позволить получить электролюминесцентные устройства без предварительного нанесения электрон-транспортного слоя. Гомолигандные комплексы лантанидов, содержащие координированную молекулу воды, проявляют слабую ионную люминесценцию. Лучшие характеристики оказались у комплекса тербия. Поскольку в нейтральной и слабощелочной среде атом тербия экранирован спейсерированным триазолом, он

проявляет ионную люминесценцию, уменьшение pH приводит к диссоциации комплекса и проявлению только молекулярной люминесценции лиганда. Такое поведение делает комплекс перспективным индикатором для биохимических реакций.

При чтении диссертации возник ряд замечаний, причем, скорее в духе пожеланий, направленных на усиление сделанных выводов, получение более полной информации о полученных веществах и расширению границ использования разработанных и осуществленных автором экспериментальных методик.

1. В диссертации приводятся очень интересные структурные данные о строении соединения с пористой кристаллической упаковкой, со свободными межмолекулярными пустотами и с пустотами, занятыми молекулами метанола, внедрение которых произошло после выдерживания кристаллов под слоем метанола. Поскольку работа посвящена синтезу и исследованию соединений с люминесцентными свойствами, можно было бы ожидать сопоставления спектров до и после сорбции и каких-то выводов о возможности использования наблюдаемого явления.
2. Неоднократно диссертантом используется выражение «двойной ... мостик», например, на стр. 21 автореферата и в соответствующем месте диссертации говорится о двойном триазольном мостике. В рассматриваемом трехъядерном комплексе меди три атома связаны двумя бис-триазольными лигандами. И один лиганд связывает все три атома меди двумя мостиковыми триазольными фрагментами, и два соседних атома меди связаны двумя триазольными фрагментами двух разных лигандов. Какой тип связывания «двойной»? Проще называть мостиком только фрагмент, связывающий два атома и говорить, сколько таких мостиков: один, два или больше.
3. В описании структур комплексов уделяется внимание неплоскому строению металлоциклов, образованных двумя атомами металла (меди) и двумя связывающими их мостиковыми триазольными фрагментами, но почти не обсуждается искажение координационных полиэдров металлоцентров. Логично было бы остановиться на этом, поскольку это взаимосвязанные параметры. Плоское строение указанных металлоциклов привело бы и к существенному изменению геометрии металлополиэдров. Возможно, именно геометрия металлополиэдров и задает характер искажения металлоциклов.
4. Неудачна фраза о том, что среди факторов, определяющих способ координации спейсерированных триазолов было обнаружено влияние внешнесферного аниона (стр. 21 автореферата). На самом деле перед нами тривиальное явление, заключающееся в том, что разные исходные соединения дают и разные конечные продукты, поскольку в случае реакции с хлоридом и нитратом анионы исходных солей вошли в координационное окружение меди. Об этом можно было бы говорить в случае, если бы все анионы остались внешнесферными или бы получились комплексы, не содержащие в своем составе анионов исходных солей, но имеющие разное строение. Следовало бы просто отметить, что образуются разные соединения, поскольку хлоридный и нитратный анионы входят в состав координационного окружения металлов.
5. Диссертант совершенно правильно обращает внимание на возможность использования биядерного комплекса с перхлоратным внешнесферным анионом (стр. 191, 192 диссертации) для наращивания металлостова. Но и так очевидно, что у триазольного фрагмента остались свободные донорные атомы. О координационной ненасыщенности лучше говорить по отношению к

- металлоцентру, а не лиганду. Вероятно, следовало сказать о сохранении заметной донорной способности триазольного фрагмента в биядерном катионном комплексе.
- Полученные диссертантом комплексы перспективны и для синтеза различных гетерометаллических соединений. Об этом явно свидетельствуют соединения с неэквивалентными атомами, они фактически являются прообразами гетерометаллических комплексов. Можно допустить, что эти, пока еще не полученные, соединения могут оказаться значительно устойчивее их гомометаллических структурных аналогов. Большой объем представленного диссертантом материала не позволяет рассматривать это замечание в качестве недостатка данной работы. Но, по крайней мере, на такое важное следствие из полученных результатов следовало бы обратить внимание.
 - Из текста непонятно, можно ли во всех случаях получить соединения, выделенные из слабощелочных сред за счет растворения в таких средах комплексов с молекулярными лигандами. Также непонятно, что произойдет с комплексами, образующимися в щелочной среде при подкислении растворов и наблюдается ли обратимость превращений.
 - В ряде случаев для получения комплексов с анионной формой лигандов диссертант использует различные основания для их депротонирования. Его задачи могли бы, вероятно, упроститься при использовании в качестве исходных соединений хорошо растворимых в органических средах триметилацетатных комплексов. Анион слабой карбоновой кислоты выступает в органических средах эффективным депротонирующим агентом. Учитывая большое количество работ по химии карбоксилатных комплексов и их доступность, можно было бы ожидать их использования и в данной работе. Кроме того в настоящее время получено значительное количество гетерометаллических карбоксилатных комплексов, которые также могли бы быть использованы.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Работа хорошо написана, она позволяет охарактеризовать автора как высококвалифицированного специалиста, способного планировать и решать сложные научные задачи на современном уровне.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Результаты, представленные в диссертации изложены в 34 статьях и двух патентах.

Выводы по выполненной работе отражают основные достижения диссертанта.

Результаты работы могут быть использованы в ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Международный Томографический центр СО РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Московского государственного университета тонких химических технологий имени им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Можно уверенно говорить, что автором сделан большой вклад в развитие и формирование одного из важнейших направлений координационной химии, которое можно назвать как направленный синтез координационных соединений с органическими лигандами с целью получения функциональных материалов и биологически активных препаратов. Им решен целый ряд проблем, имеющих значение для многих областей химии. Особенно следует подчеркнуть успехи в направленном синтезе гомологических рядов полифункциональных лигандов и комплексов на их основе.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Гусева Алексея Николаевича полностью соответствует требованиям п.9-14 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории
Химии координационных полиядерных соединений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор

Сидоров Алексей Анатольевич

119991, Москва, Ленинский просп., 31

Тел.: 8 (495) 955-48-17; e-mail: sidorov@igic.ras.ru

«5» ноября 2015 г.

