

«Утверждаю»

Директор
Института химии
Дальневосточного отделения
Российской академии наук
академик РАН

В.И. Сергиенко
« 10 » ноября 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации 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

Диссертация «Координационные соединения функционализированных пиридилтриазолов: синтез, строение, оптические и магнитные свойства» выполненная Гусевым А.Н. посвящена изучению особенностей координации функционализированных пиридилтриазолов, а также исследованию физико-химических и биологических свойств координационных соединений 3d и 4f-металлов с данными лигандами. Интерес к подобным объектам определяется перспективами их использования в качестве основы магнитных и оптических микро- и наноматериалов. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию координационной химии гетероциклов, число работ, в которых описаны комплексные соединения производных пиридилтриазолов, остается незначительным, что ограничивает их внедрение в практику. С учетом выше изложенного, актуальность исследования, представленного в диссертации А.Н. Гусева, представляется несомненной.

Соискателем синтезирован представительный ряд координационных соединений с несколькими типами пиридилтриазолов, содержащими дополнительные функциональные группы, установлены факторы, которые определяют способ их координации, проанализирована взаимосвязь между составом и строением координационных соединений и их свойствами.

Полученные результаты представляют не только фундаментальный интерес, но и позволяют расширить область практического применения координационных соединений пиридилтриазолов, в первую очередь, в материаловедении и биохимическом анализе.

Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 387 источников и двух приложений. Работа изложена на 348 страницах печатного текста. Основные результаты работы представлены в 34 статьях, опубликованных в журналах, входящих в наукометрическую базу Scopus, а также перечень ВАК, среди которых Dalton Transactions, Inorganica Chimica Acta, Polyhedron, Журнал неорганической химии, Известия Академии наук.

Во введении и в первой главе обоснована актуальность темы, определена цель и задачи исследования, показана новизна и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту. В литературном обзоре проанализированы литературные данные о способах координации известных производных 1,2,4-триазола и факторах, определяющих возможность получения полиядерных координационных соединений на основе триазола. Кроме этого описаны известные люминофоры на основе комплексов 1,2,4-триазола и его производных. Совокупность представленных данных позволила определить тематику и объекты исследования.

Во второй главе диссертации описаны методики синтеза лигандов и координационных соединений. Указаны физико-химические методы исследования состава строения и свойств синтезированных соединений. Следует отметить, что на всех этапах исследования использовались современные методы, обеспечивающие достоверность полученных данных, как при определении строения, так и свойств исследуемых объектов. Обращает на себя внимание высокий уровень кооперации при проведении исследования, в ходе которого участвовали ученые из Российской Федерации, Австрии, Чехии, Японии и Украины.

В третьей главе представлены результаты исследования особенностей строения и фотофизических свойств 5-фенил-2-(2'-пиридил)-7,8-бензо-6,5-

дигидро-1,3,6-триазаиндолизинов, а также координационных соединений на их основе. Проведенные исследования открыли новый способ функционализации пиридилтриазолов за счет введения в 5-ое положение триазольного кольца люминофорных заместителей азометинового типа. Обнаружена высокая чувствительность интенсивности люминесценции функционализированных триазолов к наличию в растворе ионов цинка, что позволяет рекомендовать такие их в качестве хемосенсорных индикаторов для биохимических исследований. По результатам исследования фотофизических свойств координационных соединений d^{10} -металлов с функционализированными триазолами установлены факторы, которые определяют фотофизические характеристики комплексов и возможности их практического применения в качестве фото- и электролюминофоров.

В четвертой главе описаны результаты использования пиридилтриазолов для сенсбилизации ионной люминесценции лантанидов в гетеролигандных трис-дикетонатных комплексах. Синтезирован новый ряд комплексных соединений, для которых исследованы особенности молекулярной и кристаллической структуры, изучены их термические и люминесцентные характеристики. Установлены факторы, которые определяют эффективность ионной люминесценции. На большом круге объектов автор убедительно показал, что варьирование эффективного заряда на донорных атомах азота в молекулах пиридилтриазолов приводит к существенному улучшению люминесцентных характеристик за счет понижения симметрии локального окружения центрального атома. Большой интерес вызывает новый класс полихромных люминофоров на основе гетерометальных систем, открывающий возможность создания белых люминофоров.

Пятая глава посвящена синтезу новых спейсерированных димеров на основе биспиколиламидразонов – синтетических предшественников биспиридинтриазолилалканов. Исследованы строение и свойства комплексы Cu(II), Fe(II), Mn(II), Tb(III), Gd(III), Dy(III) и Nd(III). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что амидразоны с алифатическим спейсером выступают в роли дитопных лигандов, связывая

ионы металлов двойным полиметиленовым мостиком. Для комплексов лантанидов на основе биспикололилмидразона щавелевой кислоты обнаружено явление самосборки четырехядерных 2×2 структур. Показано влияние длины спейсера на реализацию обменных взаимодействий и спиновых переходов. Для комплексов диспрозия обнаружено проявление молекулярного магнетизма.

В шестой главе исследованы особенности комплексообразования спейсерированных пиридилтриазолов и свойства координационных соединений 3d-металлов на их основе. Проанализированы различные факторы: длина спейсера, pH-среды, природа внешнесферного аниона, определяющие способ координации биспиридинтриазолилалканов. Найденные закономерности позволяют осуществлять целенаправленный синтез полиядерных координационных соединений триазола без использования трудоемких методов сольватермального синтеза. Методами магнетохимии и ЭПР-спектроскопии исследованы магнитные свойства полиядерных координационных соединений. Автором впервые проведен магнетоструктурный анализ для комплексов меди(II) и пиридилтриазолов с непланарным металлоциклом. Показано, что обменный параметр определяется способом координации триазольного цикла, а искажение металлоцикла в комплексах с двойным мостиком не является критическим фактором, определяющим интенсивность обмена, и действует в совокупности с другими геометрическими параметрами, задавая эффективность перекрывания магнитных орбиталей катионов металлов с орбиталями мостикового триазольного гетероцикла.

В седьмой главе описан синтез и результаты исследования люминофоров в видимом и ближнем ИК-диапазоне на основе гомо- и гетеролигандных соединений Dy(III), Nd(III), Sm(III), Tb(III), Eu(III), Gd(III) Er(III), Yb(III) со спейсерированными биспиридилтриазолами. Выявлено влияние состава и строения полученных комплексных соединений на их термические и люминесцентные характеристики. Автором показано, что основными факторами, определяющими увеличение интенсивности люминесценции, являются высокие экранирующие свойства

биспиридинилтриазолилалканов, высокий коэффициент экстинкции триазолов и эффективный перенос возбуждения энергии на ион лантанида. Установлено, что спейсированные триазолы являются эффективным экраном, препятствующим координации низкомолекулярных молекул растворителя, и позволяют рекомендовать данные люминофоры в качестве биометок. Найденная для гомолигандных комплексов европия и тербия рН-чувствительная фотолюминесценция в области биологически важных значений рН открывает возможность использования таких люминофоров в биохимических исследованиях.

Интересной является возможность использования гетеролигандных координационных соединений в качестве эмиттеров для электролюминесцентных устройств. Диссертантом показано, что наличие пиридилтриазольных фрагментов в структуре комплексов приводит к улучшению электрон-транспортных свойств пленок и позволяют уменьшить количество слоев ОЭЛУ при сохранении яркости люминесценции. Полученные результаты могут позволить упростить технологию получения электролюминесцентных устройств.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в разработке нового подхода, позволяющего осуществлять целенаправленное получение высокоэффективных фото- и электролюминесцентных координационных соединений на основе функционализированных пиридилтриазолов, 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 для нужд оптики, электроники и медицины.

Научные положения, выносимые на защиту, выводы и результаты, полученные в работе, основываются на использовании большого объема экспериментальных данных. Особый интерес представляют обнаруженные автором высокие люминесцентные показатели гетеролигандных комплексов

лантанидов. Полученные результаты важны для разработки двуслойных электролюминесцентных материалов.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Поскольку одной из задач диссертации является разработка рациональных путей синтеза координационных соединений функционализированных пиридилтриазолов, было бы целесообразным дать более детальное описание подбора оптимальных условий и привести схемы синтеза комплексов.
2. Значение R-фактора для результатов рентгеноструктурного анализа, некоторых комплексов имеет большое значение, при этом автор в большинстве случаев не дает объяснения этому факту.
3. В разделах диссертации, связанных с описанием биохимических свойств отсутствуют данные для известных фунгицидных препаратов, которые позволили бы нагляднее оценить биоактивность полученных соединений.
4. При анализе магнетохимических данных используются достаточно сложные гамильтонианы, однако способам их решения уделяется недостаточно внимания.
5. Для обозначения алифатической мостиковой группы, автор использует не совсем устоявшийся термин «спейсер». Без потери смысла вполне корректно было бы использовать традиционный термин «мостик».

Перечисленные замечания не снижают общей высокой оценки рецензируемой диссертационной работы «Координационные соединения функционализированных пиридилтриазолов: синтез, строение, оптические и магнитные свойства». Поставленная цель и задачи исследования выполнены в полном объеме. По актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Гусев Алексей Николаевич заслуживает присуждения

искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01
- неорганическая химия.

Отзыв на диссертационную работу А.Н. Гусева «Координационные соединения функционализированных пиридилтриазолов: синтез, строение, оптические и магнитные свойства» обсужден и утвержден на заседании...семинара лаборатории светотрансформирующих материалов. Института химии Дальневосточного отделения Российской Академии наук
2 ноября 2015 г., протокол № 2

Заведующий лабораторией
светотрансформирующих материалов,
д.х.н.



Мирочник Анатолий Григорьевич

Институт химии ДВО РАН
690022, г. Владивосток, проспект 100-лет-Владивостоку, 159
тел. 8(4232)215338
e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Подпись д.х.н. Мирочника А.Г. **заверяю**
Ученый секретарь ИХ ДВО РАН к.х.н.



Маринин Д.В.