

ОТЗЫВ

официального оппонента Фурсовой Елены Юрьевны
на диссертацию Бушуева Марка Борисовича

«Комплексы железа, меди, цинка и кадмия с полидентатными лигандами – производными азинов и азолов: синтез, свойства, полиморфизм, термически- и светоиндуцированные переходы»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность избранной диссертантом темы. Соискатель, Бушуев Марк Борисович, справедливо отмечает, что работы с комплексами металлов с N-донорными азаароматическими лигандами ведутся очень давно. Разное время ставит разные задачи. Набор физико-химических методов исследования объектов очень сильно меняется, что даёт возможности изучать очень тонкие и интересные свойства соединений, которые в силу объективных причин не возможно было определить, понять, изучить и донести до научной общественности ещё, скажем, 50-60 лет назад. Всё это делает данный класс комплексов практически неисчерпаемым источником соединений, свойства которых интересны как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения науки о материалах. Соискатель совершенно прав, считая, что исследование таких процессов, как люминесценция и спиновый переход в комплексах металлов с N-донорными лигандами важно как для понимания механизмов, лежащих в основе процессов, так и для создания новых материалов на основе вновь полученных комплексов. Марк Борисович справедливо отмечает, что ещё не так давно традиционным способом индуцирования спинового перехода служил термический, тогда как люминесценция, как правило, исследовалась при фото- и электровозбуждении. Определённым гибридом термически- и светоиндуцированных процессов является термически активированная замедленная флуоресценция. Соединения, демонстрирующие термически активированную замедленную флуоресценцию, являются перспективными объектами для создания новых материалов. Комплексы, демонстрирующие спиновый переход, особенно переход с термическим гистерезисом, всегда вызывали повышенный интерес как потенциальные материалы для создания систем записи и хранения информации. Поэтому *актуальность исследования* Марка Борисовича Бушуева, поставившего своей задачей: разработку подходов к синтезу комплексов металлов, обладающих эмиссией в различных областях спектра, в том числе люминесцентным откликом на изменение внешних условий, а также комплексов, демонстрирующих резкий спиновый переход с термическим гистерезисом на основе N-донорных лигандов – производных азолов и азинов, не вызывает сомнений.

Степень обоснованности выводов, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна. Во-первых, хотелось бы отметить: как и требуется от соискателя, в работе прописаны *практическая значимость, личный вклад соискателя, а также выносимые на защиту положения, цели и научная новизна.* Литературный обзор содержит четыре части. В заключительных разделах этих частей литературного обзора отмечаются проблемы и пробелы, существующие в соответствующих областях, и формулируются пути решения этих проблем.

Основная часть диссертационной работы Бушуева М. Б. посвящена исследованиям в области координационной химии железа(II), меди(I), меди(I,II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с полиидентатными лигандами – производными азолов и азинов и разработаны методики синтеза порядка 150 новых комплексных соединений. Исследовано 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.

Считаю необходимым отметить, что работа прошла необходимую *апробацию*. Её основные результаты изложены в 39 статьях в отечественных и зарубежных журналах, результаты проведенных исследований докладывались на многочисленных конференциях, и были обобщены в виде настоящей диссертации.

Сразу же отмечу, что новизна и обоснованность выводов, сформулированных в диссертации не вызывает сомнений. Они подкреплены множественными взаимно пересекающимися данными и прошли многократную процедуру рецензирования при подготовке публикаций в журналах с высоким рейтингом.

Таким образом, все формальные требования, предъявляемые к докторским диссертациям выполнены в полном объеме. У меня нет ни одного замечания по формальным моментам работы.

Хочу отметить особо ряд особенно ценных, с моей точки зрения, собственно научных результатов и выводов.

- 1) Проведены систематические исследования в области координационной химии железа(II), меди(I), меди(I,II) и меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с пиразолилпиримидиновыми лигандами и показано, что полученные комплексы являются перспективной платформой для исследования свойств, связанных с термически- и светоиндуцированными переходами.
- 2) Впервые исследована кинетика перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое в изотермическом и неизотермическом режимах и получены оценки

кинетических параметров, описывающих кооперативный спиновый переход. Проведены систематические исследования перехода из высокоспинового состояния в низкоспиновое в области петли термического гистерезиса.

3) Получены первые представители принципиально нового класса люминесцирующих соединений – комплексов цинка(II) с N,N-хелатообразующими производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина, имеющими короткую внутримолекулярную водородную связь и демонстрирующих люминесцентный отклик на изменение длины волны возбуждающего света и изменение температуры. Уникальная комбинация люминесцентных свойств комплексов данного класса, связанная с одновременным наблюдением внутримолекулярного переноса протона в возбуждённом состоянии, термически активированной замедленной флуоресценции и, по-видимому, нарушением правила Каша, наблюдается впервые. Это открывает новые возможности для синтеза люминесцирующих материалов, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий.

4) Продемонстрирована принципиальная возможность использования комплексов меди(I) с пиразолилпиримидиновыми лигандами в качестве светоизлучающих компонентов электролюминесцентных устройств.

5) Исследован полиморфизм и сольватоморфизм комплекса нитрата железа(II) с 4-амино-4*H*-1,2,4-триазолом и обнаружена возможность обратимого переключения режимов спинового перехода.

В качестве замечаний по обсуждаемой, хорошей и большой работе, могу обратить внимание лишь на следующее:

1) На мой взгляд, очень тяжёлый язык написания и изложения материала. Очень большие и часто неоправданные переводы простых слов и сочетаний простых фраз на английский язык. Более того, читающий сначала пытается их запомнить, а дальше по тексту они опять приводятся либо в русской версии, либо (реже) в чисто английской.

2) Как мне показалось, автору не совсем удался литературный раздел. Оппоненту хотелось бы вникнуть в суть проблемы, но он как-то так написан, как будто это просто не лучший пересказ чужих статей, без разбора, например на стр.22, диссертации рассказывается о болеутоляющих и противовоспалительных свойствах соединения, говорится о его биологической активности, хотя в диссертации об этом нет и слова, зачем тогда нужна эта информация. На стр. 43 такое лирическое отступление о спиновых переходах, что к 46 странице я окончательно запуталась, что же соискатель имел в виду, и так по всему тексту, хотя в его оправдание надо отметить, что в конце каждого раздела есть заключение, которое мне сильно помогало. Хотя автор вправе выбирать логику изложения материала, но хотелось бы более чёткого и понятного введения в проблему и для других читающих материал.

3) Что касается экспериментальной части, то тут у меня замечаний нет, все синтезы прописаны достаточно чётко и понятно.

4) Очень тяжело давался раздел результатов и обсуждения, особенно та часть, которая касалась структур, там настолько мелкие и не информативные рисунки, что просто непонятно, для чего они вообще приведены, вся информация о структурах идёт в тексте в виде сплошного набора цифр, так что через 5-10 страниц их вообще перестаёшь воспринимать и остаётся просто верить автору на слово. Хотя, чувствуется, что раздел касающийся люминесценции, соискателю нравится больше, там и текст написан более понятным языком и иллюстрации по больше и цветные.

Сделанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов диссертации, и ни в коей мере не подвергают сомнению ни один из научных выводов, сделанных соискателем. Обсуждаемая работа – цельное и законченное, в рамках сформулированных задач, исследование, результаты которого описаны обстоятельно.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Публикации по теме исследования полно отражают материалы работы, представленной к защите. Все поставленные в работе цели достигнуты; сделанные по материалам исследования выводы достоверны.

Учитывая сказанное выше, считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа «Комплексы железа, меди, цинка и кадмия с полидентатными лигандами – производными азинов и азолов: синтез, свойства, полиморфизм, термически- и светоиндуцированные переходы» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, является законченной научной работой, выполненной на современном научно-техническом уровне. И соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа соответствует п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Соискатель Бушуев Марк Борисович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Доктор химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия,
Ведущий научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых координационных соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института «Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН



Фурсова Елена Юрьевна

Почтовый адрес:

630090, ул. Институтская, 3а, г. Новосибирск,
ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН
Телефон: +7(383)330-81-14
e-mail: fursova@tomo.nsc.ru

Я, Фурсова Елена Юрьевна, даю согласие на обработку моих
персональных данных.



08.05.2019

Подпись Е. Ю. Фурсовой
заявитель
Уч
Е. Ю. Фурсова
Д.А.П.Т.М. Г.И.И.И.И.
8.05.2019

