

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Сухих Таисии Сергеевны

«КОМПЛЕКСЫ d- И f-ЭЛЕМЕНТОВ С ФУНКЦИОНИЗИРОВАННЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ 2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА»,

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

Работа Т.С. Сухих посвящена разработке методов синтеза различных функционализированных производных 2,1,3-бензотиадиазола и новых комплексов переходных металлов и редкоземельных элементов на основе вышеуказанных органических лигандов, а также исследованию их молекулярного строения, магнитных и фотофизических свойств. Данная тема исследования затрагивает актуальное направление на стыке неорганической, координационной, органической и физической химии, поскольку выполняется как поиск синтетических подходов к получению новых перспективных органических лигандов и комплексов металлов на их основе, так и подробное исследование их строения, оптических и магнитных свойств. Координационные соединения, содержащие в своем составе 2,1,3-бензотиадиазол и его функционализированные аналоги интересны, прежде всего, тем, что в них могут реализовываться самые различные типы координационных взаимодействий между органическим лигандом и атомом комплексообразователя. Существующие на данный момент в мировой литературе данные по данной проблематике крайне скудны. Другим важнейшим аспектом развиваемого направления является несомненная перспектива использования соединений на основе бензотиадиазолов в качестве рабочих слоев в современных устройствах преобразования электрической и световой энергии, так называемых органических светоизлучающих диодах и фотовольтаических ячейках. Кроме того, тиадиазолы относятся к классу редокс-активных лигандов, способных участвовать в окислительно-восстановительных превращениях в координационной сфере металла. Это свойство, потенциально, открывает пути использования такого класса соединений в построении различных каталитических систем, молекулярных магнетиков и молекулярных переключателей. Таким образом, область диссертационного исследования, с учётом всего вышеуказанного, представленного к защите Сухих Т.С., обладает несомненной **актуальностью**.

Научная новизна и практическая ценность исследования

В ходе выполнения диссертации Сухих Т.С. разработаны методики синтеза целого ряда новых комплексов переходных и редкоземельных металлов на основе различных функционализированных производных 2,1,3-бензотиадиазола. Молекулярное строение для 19 комплексных соединений и 6 органических лигандов установлено по результатам рентгеноструктурного исследования. Впервые исследованы фотофизические свойства полученных соединений.

Впервые получен, а также охарактеризован структурно и спектрально комплекс с переносом заряда (КПЗ), в котором одновременно в качестве донора и акцептора электронов выступают молекулы производных 2,1,3-бензотиадиазола.

Разработана методика синтеза нового β -кетоимина на основе 2,1,3-бензотиадиазола. На примере комплексов цинка, кобальта, европия и самария продемонстрирована возможность использования данного соединения для получения бис- и трис-лигандных комплексов металлов.

Впервые получены и структурно охарактеризованы комплексы цинка, иридия и рутения с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом и 4-гидрокси-2,1,3-бензотиадиазолом. Обнаружены различные типы возможной координации органических лигандов на металл в полученных соединениях. Проведен анализ соответствия спектральных данных для синтезированных соединений и типов координации замещенных бензотиадиазолов на атом комплексообразователя.

Впервые получены и охарактеризованы структурно комплексы иттрия, содержащие депротонированную форму 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола.

Отработаны различные синтетические подходы к получению гетеролигандных комплексов лантаноидов, содержащих в качестве органических лигандов наряду с дибензоилметаном депротонированную форму 4-гидрокси-2,1,3-бензотиадиазола. Продемонстрирована возможность управления составом и нуклеарностью образующихся полиядерных соединений.

Практическая значимость работы заключается как в фундаментальной информации, накопленной по синтезу и строению исследуемых соединений, так и в полученных

результатах по исследованию фотофизических свойств комплексов металлов с функционализированными бензотиадиазолами. Исследования люминесцентных свойств полученных соединений показали, что синтезированные в работе комплексы цинка обладают эффективной фотолюминесценцией в видимой, а производные эрбия в инфракрасной области спектра.

Достоверность результатов диссертации и основных выводов

Для решения поставленной цели, задач, обоснования научных положений и выводов диссертантом проведена большая экспериментальная работа по синтезу новых соединений. Достоверность полученных результатов подтверждена комплексом используемых современных физико-химических методов исследования: ЭСП, ИК-, ЯМР-спектроскопия, РСА, РФА, ТГА, метод магнитной восприимчивости и другие.

Оценка диссертации в целом и замечания

Диссертация изложена в традиционном стиле на 162 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав (литературного обзора, экспериментальной части, результатов работы и их обсуждения), выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 189 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. Работа включает 8 таблиц, 52 рисунка и 28 схемы.

Во введении обоснованы актуальность исследования, цели и задачи работы.

Первая глава посвящена анализу состояния проблемы. Литературный обзор закономерно разделен на три логических части. Первая посвящена методам синтеза замещенных тиадиазолов и бензотиадиазолов, а также их химическим свойствам. Во второй собраны сведения о методах синтеза и физико-химических свойствах комплексов металлов на основе тиадиазолов и бензотиадиазолов в частности. И третья часть – заключение, в которой диссертантка, подводя итог, предлагает развитие текущих направлений исследований по синтезу комплексов металлов на основе бензотиадиазолов.

Вторая глава (экспериментальная часть) содержит сведения по методикам и результатам физико-химического анализа синтезированных в работе соединений. Приводятся подробные описания выполненных экспериментов.

В третьей главе представлены результаты работы и их обсуждение. Подробно изложены получение и общая характеристика комплексов цинка, иридия, рутения, иттрия и др. редкоземельных элементов с различными функционализированными бензотиадиазолами. Обсуждены результаты исследований их строения и фотофизических свойств.

Научные положения и выводы диссертационной работы достоверны и обоснованы.

Результаты исследований получены и обобщены лично автором.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы. По результатам исследования опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 6 тезисов докладов конференций.

Следует отметить, что Сухих Т.С. была проделана интересная и сложная экспериментальная и теоретическая работа. Задачи, поставленные в диссертации, успешно решены.

Существенных замечаний к работе нет, однако есть ряд вопросов и предложений, которые носят исключительно рекомендательный характер и не снижают общее хорошее впечатление от исследования.

1) Стр. 68-69, Экспериментальная часть. Результаты элементного анализа для соединения **1** приводятся в сравнении с двумя различными рассчитанными значениями. Экспериментально обнаруженные величины хорошо согласуются с рассчитанными для брутто-формулы комплекса **1** ($C_{12}H_8N_6O_2S_2$). Для чего приведено второе рассчитанное значение для $C_{12}H_8N_2S$ не совсем понятно и не нашло своего отражения при обсуждении в диссертации.

2) В экспериментальной части приведены данные исследования ИК-спектроскопии лишь для шести соединений из 30 описанных в диссертации.

3) Изучение фотолюминесценции исследуемых образцов в ходе работы проводилось при различных длинах волн возбуждающего излучения, однако ни для одного из соединений не приводится спектр возбуждения.

4) Результаты рентгеноструктурного исследования впервые выполненного для 4-амино- и 4-нитро-2,1,3-бензотиадиазола не обсуждаются, а используются лишь фрагментарно при обсуждении результатов РСА для комплекса **1**.

5) Разложение комплекса **1** в растворе доказывается данными спектроскопии 1H

ЯМР и ЭСП в растворе хлороформа и хлористого метилена (о чем удалось узнать только из оригинальной статьи, ссылка 134). Необходимо было обозначить, что разрушение комплекса **1** происходит в условиях проведения спектральных исследований. Логично предположить что, в других растворителях, при других концентрациях или при более низких температурах комплекс существует в растворе, о чем могли бы свидетельствовать температурные исследования соответствующих спектров.

6) Стр. 98. «Спектр ^1H ЯМР раствора **6** в d_8 -ТГФ или d_6 -ДМСО идентичен таковому для раствора исходного 4-NH₂-btd, что указывает на разрушение комплекса в растворе». Согласно данным для d_6 -ДМСО, приведенным в экспериментальной части, это не так. Сдвинуты и лучше разрешены пики ароматических протонов, а положение пика, отвечающего протонам аминогруппы, сдвинуто на более чем 1.5 ppm.

7) Схема 27, Стр. 114. Направление реакции в условиях «i» перечеркнуто, что может быть воспринято как невозможность осуществления данной реакции. В то же время из текста диссертации следует, что данная реакция протекает, но приводит к смеси продуктов, а не индивидуального соединения.

8) Работа оформлена очень аккуратно и написана хорошим научным языком. К сожалению, диссертантке не удалось избежать нескольких неудачных выражений и опечаток.

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают общей оценки работы и не вызывает сомнений в высоком уровне квалификации автора.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию для преподавания в Московском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом университете, Институте элементорганических соединений РАН им А.Н. Несмеянова, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Международном Томографическом центре (г. Новосибирск), Институте органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского и других учреждениях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по областям исследования: 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. По актуальности, новизне и значимости полученных результатов, уровню решения научной

задачи, практической значимости полученных результатов диссертационная работа Сухих Т.С. отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9-14 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), а ее автор Сухих Таисия Сергеевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,

ведущий научный сотрудник

Лаборатории химии элементоорганических соединений

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева

Российской академии наук,

доктор химических наук

Пискунов Александр Владимирович

603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Тел.: 8 (831) 462-76-82; E-mail: pial@iomc.ras.ru

Пискунов А.В.



«12» февраля 2015 г.

Подпись А.В. Пискунова заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН,

кандидат химических наук

К.Г. Шальнова

