

УТВЕРЖДАЮ

Временно исполняющий
обязанности директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
Академик Новоторцев В.М.
12 февраля 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ О ДИССЕРТАЦИИ

Сухих Т. С.

**КОМПЛЕКСЫ *d*- И *f*-ЭЛЕМЕНТОВ С ФУНКЦИОНИЛИЗОВАННЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ 2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности

02.00.01 – неорганическая химия

Данная работа посвящена разработке методов синтеза, установлению состава и строения комплексов *d*- (Zn, Ir, Ru) и *f*-элементов (Y, Eu, Sm, Er и Yb) с функционализированными производными 2,1,3-бензотиадиазола, а также исследование их фотофизических свойств в твердом состоянии и в растворе. С этой целью на первом этапе были синтезированы ряд лигандов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазола, которые были использованы для получения координационных соединений переходных металлов на их основе.

Выбор данных объектов обусловлен тем фактом, что производные 2,1,3-бензотиадиазола (btd) являются одними из наиболее активно исследуемых люминесцирующих соединений, которые могут использоваться для создания функциональных материалов и органических светодиодов на их основе.

Получение комплексов переходных элементов с органическими лигандами важно для повышения эффективности люминесценции, поскольку наличие тяжелого атома металла в центре обеспечивает сильное спин-орбитальное взаимодействие, облегчая смешение синглетного и триплетного состояний. Сейчас в OLED устройствах широко используются такие соединения как комплексы алюминия (III) с 8-гидроксохинолином и соединения иридия (III) с производными 2-фенилпиридина. Перспективным направлением является создание люминесцентных материалов на основе d-элементов (Ir(III), Os(II), Pt(II), Ru(II), Re(I)) и лантаноидов.

В связи с этим актуальность данной работы не вызывает сомнений и дальнейшее изучение этой тематики может привести к получению весьма неожиданных результатов.

Тематика работы соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, описания экспериментальной работы, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (189 наименований). Диссертация изложена на 162 страницах, содержит 56 рисунков, 28 схем и 8 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, изложены цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы представлены данные об известных способах получения производных 1,2,5-тиадиазола и описаны методы синтеза комплексов d- и f-элементов с этими производными.

В разделе, описывающем выполненную экспериментальную работу собраны методики синтеза производных 1,2,5-тиадиазола и комплексов d- и f-элементов с этими лигандами, данные химического анализа и ряд спектроскопических характеристик (ЯМР, ИК). Приведены данные РСА для полученных соединений (параметры ячейки и R-фактор структуры) и данные по люминесценции полученных соединений.

В главе обсуждение результатов приведены и проанализированы полученные данные о строении, реакционной способности и люминесцентных свойствах полученных соединений. Автором впервые получены и структурно охарактеризованы комплексы цинка и иридия с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом (4-NH₂-btd); на примере этих комплексов показана способность данного лиганда координироваться различными способами. Примечательно, что в цинковом комплексе реализуется координация с помощью только атома азота аминогруппы; на данный момент это единственный пример такой координации 4-NH₂-btd. В реакциях комплексообразования с другим гетероциклом – 4-гидрокси-2,1,3-бензотиадиазолом были получены комплексы d- (Ir, Ru) и f- (Er, Yb, Sm, Dy, Eu) элементов; определение способов координации этого лиганда прямым методом с помощью РСА было проведено впервые. Стоит отметить интересный подход для депротонирования лигандов: в случае 4-NH₂-btd и Hасnacbtd были использованы натриевые и калиевые соли гексаметилдисилиламида. Полученные анионные формы (4-NH-btd)⁻ и (асnacbtd)⁻, как показано в работе, образуют комплексы с цинком и европием. Кроме того, показана возможность прямого взаимодействия Hасnacbtd и гексаметилдисилиламида самария, выступающего одновременно в качестве

источника металла и основания. Полученные комплексы были охарактеризованы структурно.

Были изучены электронные спектры поглощения и люминесценции полученных комплексов в твердой фазе и растворах. Установлено, что люминесценция комплексов d-металлов в видимой области носит интралигандный характер; следует отметить увеличение интенсивности и гипсохромный сдвиг полос эмиссии комплексов цинка по сравнению со свободными лигандами. Особо интересны данные по люминесценции соединений эрбия $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ и $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$: интенсивность люминесценции ИК-области как в твердом состоянии, так и в растворе повышается в зависимости от числа $(4\text{-O-btd})^-$. Данный факт подтверждает выдвинутое предположение о способности $(4\text{-O-btd})^-$ выступать в качестве антенны для возбуждения люминесценции ионов лантаноидов.

Объем работы весьма велик и результаты интересны. Однако к диссертации есть несколько замечаний:

1. Литературный обзор достаточно подробно описывает методы синтеза различных гетероциклических лигандов и неорганических соединений на их основе, однако данные фотолюминесценции приведены лишь для нескольких известных соединений. В частности, фраза «по тематике люминесцентных производных bdt имеется обзорная статья [14]» (стр. 23) не позволяет сделать провести корреляцию между свойствами координированного и некоординированного лиганда.

2. Не понятно, что автор подразумевает под «короткими контактами» S...N в молекуле сокристаллизата 1 (стр. 93) и других молекул подобных молекул. Описание подобных «коротких контактов» с разными углами и расстояниями занимает существенное место в обсуждении данных

рентгеноструктурного анализа. Не вызвано ли данное сближение эффектом упаковки молекул в кристалле?

3. На стр. 94 приведены данные квантово-химических расчетов электронного перехода в комплексе переноса заряда, однако ни в описании экспериментальной части, ни в соответствующем месте обсуждения результатов нет указания на программы и методы этих расчетов и оценки попадания в реальный энергетический минимум.

В то же время сделанные замечания не снижают впечатления от большой и трудоемкой работы, выполненной с применением широкого набора синтетических методов и физических методов идентификации, которыми автор прекрасно владеет. Результаты работы прошли достаточную апробацию на 6 научных конференциях различного уровня, опубликованы в 3 статьях из перечня ВАК. Стоит отметить, что результаты данной работы опубликованы в высокорейтинговых зарубежных журналах «Polyhedron» (IF = 2.047) и «RSC Advances» (IF = 3.708), поэтому не возникает сомнений, что данные результаты прошли самое тщательное рецензирование.

Автореферат хорошо передает содержание диссертации. Полученные результаты и выводы несомненно будут востребованы в академических институтах (ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН, ИМХ РАН, ИОХ РАН), а также в высших учебных заведениях (химфак МГУ, МИТХТ, МХТУ, Университетах Казани, Нижнего Новгорода, Санкт-Петербурга, Ростова и Новосибирска), где они могут быть рекомендованы для включения в учебные курсы лекций и практикумов.

Можно резюмировать, что работа «Комплексы d- и f-элементов с функционализированными производными 2,1,3-бензотиадиазола: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства» полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»,

предъявляемых к кандидатским диссертациям, а Сухих Т. С. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании Секции ученого совета «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (протокол №1 от 5 февраля 2015 г.)

Главный научный сотрудник лаборатории
координационных соединений платиновых металлов
ФГБУН ИОНХ РАН
доктор химических наук,
профессор
г. Москва, Ленинский проспект,
д. 31, ГСП-1, 119991
тел. +74956338491
e-mail: sidorov@igic.ras.ru



Сидоров Алексей Анатольевич

Старший научный сотрудник сектора химии
обменных кластеров ИОНХ РАН
ФГБУН ИОНХ РАН
Кандидат химических наук
г. Москва, Ленинский проспект,
д. 31, ГСП-1, 119991
тел. +74959543841
e-mail: schss@yandex.ru



Шаповалов Сергей Сергеевич

Подпись: *Сидорова А.А., Шаповалов С.С.*
УДОСТОВЕРЯЮЩАЯ
для заместителя ИОНХ РАН

