

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Виноградовой Катерины Александровны**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 28 января 2015 года № 2

О присуждении *Виноградовой Катерине Александровне*, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди, цинка и кадмия с 4-(1Н-пиразол-1-ил)пиримидинами*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите *24 сентября 2014 г., протокол № 16*, диссертационным советом Д 003.051.01 на базе ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН) (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012г. № 105/нк).

Соискатель Виноградова Катерина Александровна, 1989 года рождения, на момент защиты диссертации работает в лаборатории синтеза комплексных соединений в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН) младшим научным сотрудником. В период подготовки диссертации с июля 2011 г. по июнь 2014 г. обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В 2011 году соискательница окончила Новосибирский государственный университет по специальности – химия.

Диссертация выполнена в лаборатории синтеза комплексных соединений в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН) Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – к.х.н. Бушуев Марк Борисович работает в должности старшего научного сотрудника лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. *Юхин Юрий Михайлович*, гражданин России, доктор химических наук, руководитель группы синтеза порошковых материалов Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск;
2. *Поздняков Иван Павлович*, гражданин России, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории фотохимии Института химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, дали **положительные отзывы** о диссертации.

Ведущая организация научно-исследовательский институт физической и органической химии ФГПОУ ВПО «Южного федерального университета» г. Ростов-на-Дону в своем **положительном заключении**, составленном к.х.н., доц., заведующим отделом химии координационных соединений НИИ ФОХ ЮФУ Бурловым Анатолием Сергеевичем, и утверждённым первым проректором ЮФУ д.э.н. Сероштан Марией Васильевной указала, что «... В ходе проведённого исследования, интерпретации полученных результатов К.А. Виноградова показала себя высокопрофессиональным химиком, способным ставить и решать сложные научные задачи ». Отзыв о диссертационной работе К.А. Виноградовой обсужден и утвержден на заседании отдела химии координационных соединений НИИ Физической и органической химии Южного федерального университета (протокол № 603.05/3 от 24 декабря 2014 г.).

По теме диссертации соискатель имеет 5 работ, опубликованных в международных рецензируемых научных изданиях. Общий объём опубликованных работ составляет 43 стр. (2,7 печ.л), 10 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Vinogradova K.A., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Rakhmanova M.I., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Sheludyakova L.A., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P., Bushuev M.B. Halide impact on emission of mononuclear copper(I) complexes with pyrazolylpyrimidine and triphenylphosphine // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 2953-2960.
2. Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Rakhmanova M.I., Boguslavsky E.G., Sheludyakova L.A., Bushuev M.B., Synthesis and structures of copper(II), copper(I,II) and copper(I) complexes with 4-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine. Luminescence of copper(I) complexes // *Polyhedron* – 2013. – V 57. – P. 1-13.
3. Bushuev, M.B., Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Rakhmanova M.I., Uskov E.M., Sheludyakova L.A., Alekseev A.V., Larionov S.V. Zinc(II) and cadmium(II) complexes based on 4-(3,5-diphenyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-(piperidin-1-yl)pyrimidine (L): Synthesis, structure, luminescence. Double lone pair- π interactions in the structure of ZnL_2Cl_2 // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 371. – P. 88-94.

На автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные, 6 отзывов – с замечаниями. Отзывы поступили: *от д.х.н., проф. Мустафиной А.Р.*, заведующей лабораторией «Физико-химия супрамолекулярных систем» Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань; *от д.х.н., проф. Михайлова О.В.*, главного научного сотрудника кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВПО «Казанского национального исследовательского технологического университета» г. Казань; *от д.х.н., проф. Бочкарёва М.Н.*, заведующего лабораторией полиядерных металлоорганических

соединений и *к.х.н. Ильичева В.А.*, научного сотрудника лаборатории полиядерных металлоорганических соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, г. Нижний Новгород; *от д.х.н., проф. Шубиной Е.С.*, заведующей лабораторией гидридов металлов ФГБУН института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, г. Москва; *от к.х.н. Грачевой Е.В.*, доцента кафедры общей и неорганической химии института химии Санкт-Петербургского государственного университета; *от д.х.н. Шелковникова В.В.*, заместителя директора Новосибирского института органической химии СО РАН; *от д.х.н., проф. Кузьминой Н.П.*, заместителя заведующего лабораторией химии координационных соединений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Замечания к автореферату касаются оформления рисунков и терминологии используемой автором. Замечаний к защищаемым положениям нет. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа К.А. Виноградовой **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор – К.А. Виноградова – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области координационной химии и фотохимии, значимым вкладом ведущей организации в области получения координационных соединений и изучения их люминесцентных свойств, что подтверждается наличием публикаций оппонентов и ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– Получен ряд новых комплексных соединений Cu(I) , Cu(I,II) , Cu(II) , Zn(II) и Cd(II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина.

– Выявлено влияние лиганда и аниона на строение комплексов. Комплексы $[\text{ZnL}^n\text{Hal}_2]$ ($n = 1-4$), $[\text{M}(\text{L}^1)_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$), $[\text{CuL}^n\text{Hal}]$ ($n = 1, 2$) и $[\text{CuL}^n(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ ($n = 1, 2, 4, 5$) имеют одноядерное строение. Комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^n)_2\text{I}_2]$ ($n = 1-5$) имеют двухъядерное строение благодаря мостиковой функции иодид-иона. При использовании лиганда L^2 возможно получение как двухъядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{I}_2]$, так и одноядерного – $[\text{CuL}^2\text{I}]$. В большинстве комплексов молекулы лигандов – L^1 , L^2 , L^3 , HL^4 , HL^5 – координируются ионами металлов бидентатно-циклическим способом. Установлено, что использование в качестве аниона амбидентатного лиганда SCN^- приводит к получению полимерного комплекса Cu(I) . Показано, что ион BF_4^- выступает как внешнесферный анион в комплексах Cu(I) , и как лиганд в комплексе Cu(II) .

– Установлено, что в растворах, содержащих CuBr_2 и соединения L^n ($n = 1, 2, 3$), происходит восстановление Cu(II) до Cu(I,II) , в твердую фазу выделяются комплексы Cu(I,II) . Заместитель в положении 6 пиримидинового цикла влияет на строение образующихся твердых фаз смешанновалентных комплексов меди(I,II). С соединением L^1 (в положении 6 находится пиперидино-группа) образуются молекулярные

двухъядерные комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Br}_3]\cdot\text{Solv}$. С соединением L^2 (в положении 6 находится морфолино-группа) образуется ионный комплекс – $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$. С соединением L^3 (в положении 6 находится фенокси-группа) образуется полимерный комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{Br}_3]_n$. Показано, что взаимодействие $[\text{Cu}(\text{L}^n)_2\text{Cl}_2]$ ($n = 1, 2$) и CuCl в ацетонитрильных растворах приводит к получению аналогичных смешанновалентных комплексов хлорида меди(I,II). Комплексы $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{MeCN}$ и $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2\text{Cl}_3]\cdot\text{CHCl}_3$ имеют молекулярное двухъядерное строение. Комплекс $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2\text{Cl}][\text{CuCl}_2]$ имеет ионное строение.

– Обнаружено, что комплексы Cu(I) обладают фотолюминесценцией в диапазоне цветов от жёлто-зелёного до оранжевого ($\lambda_{\text{макс}} = 550 - 640 \text{ нм}$). В комплексах осуществляется механизм перехода в возбуждённое состояние с переносом заряда металл-лиганд (MLCT). Для комплексов меди(I) наблюдается зависимость интенсивности фотолюминесценции от неорганического аниона. Для пяти серий комплексов определены сравнительные ряды интенсивности фотолюминесценции: интенсивность люминесценции всегда возрастает в ряду «комплекс с хлорид-ионом < комплекс с бромид-ионом < комплекс с иодид-ионом».

– Проведены детальные фотофизические исследования для серии комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$ и соединения L^1 : определены квантовые выходы, времена жизни и константы скорости излучательных и безызлучательных переходов из возбуждённых состояний. Установлено, что квантовые выходы увеличиваются в ряду комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ ($\phi = 1.7 \%$) < $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ ($\phi = 6.3 \%$) < $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ ($\phi = 29\%$). Соединение L^1 обладает флуоресценцией, комплексы обладают фосфоресценцией.

– Показано, что в ряду $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Br}]$, $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$ возрастает константа скорости излучательных и уменьшается константа скорости безызлучательных процессов. Установлены корреляции структурных и спектроскопических данных с фотохимическими свойствами для комплексов $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{Hal}]$. Более симметричное строение координационного узла и подавление колебательного тушения люминесценции приводит к уменьшению k_{nr} , увеличению времен жизни возбуждённых состояний и квантовых выходов.

– Установлено, что положение полосы люминесценции в получаемых комплексах зависит от природы заместителя в положении 6 пиримидинового цикла в молекулах лигандов. При переходе от лигандов L^1 , L^2 , L^3 (пиперидино-, морфолино- и фенокси-группы) к лигандам HL^4 и HL^5 (гидроксифенильная группа) наблюдается смещение полосы эмиссии как лигандов, так и комплексов, в красную область. Замена фенильных групп на метильные в пиразольном цикле соединений HL^4 и HL^5 приводит к резкому уменьшению квантовых выходов для комплексов меди(I).

– Обнаружена синяя фотолюминесценция для комплексов Zn(II) и Cd(II) с L^n ($n = 1, 2, 3$) и необычная красная фотолюминесценция для комплекса $[\text{Zn}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]$.

– Обнаружена зависимость интенсивности люминесценции от галогенид-иона для комплексов $[\text{ZnL}^1\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): интенсивность возрастает в ряду

$[ZnL^1I_2] < [ZnL^1Br_2] < [ZnL^1Cl_2]$. Для серии комплексов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ с L^1 обнаружена зависимость интенсивности люминесценции от стехиометрии и от входящего в состав комплекса иона металла: интенсивность возрастает в ряду $CdL^1Cl_2 < [ZnL^1Cl_2] < Cd(L^1)_2Cl_2 < [Zn(L^1)_2Cl_2]$.

– Получены данные о люминесцентных свойствах при разных температурах двухъядерных комплексов меди(I) $[Cu_2(L^n)_2I_2]$ ($n = 1-4$) и комплексов цинка(II) $[ZnL^nCl_2]$ ($n = 2-4$).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– разработаны методики синтеза 47 новых комплексных соединений $Cu(II)$, $Cu(I)$, $Cu(I,II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ с малоизученным классом гетероароматических лигандов – 4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинами. Определены кристаллические структуры 40 комплексных соединений и 5 органических лигандов;

– обнаружено, что лиганд L^3 показывает тридентатную мостиково-циклическую координацию в комплексе $[Cu_2L^3Br_3]_n$, которая для 4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидиновых лигандов наблюдается впервые;

– установлено, что в растворах, содержащих $CuBr_2$ и лиганды – производные 4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидина, происходит восстановление $Cu(II)$ до $Cu(I,II)$ с последующим образованием смешанновалентных координационных соединений меди(I,II). Заместитель в положении 6 пиримидинового цикла лиганда влияет на строение образующихся твёрдых фаз смешанновалентных комплексов меди(I,II);

– получены корреляции «состав-строение-эмиссионные свойства» для комплексов меди(I), цинка(II), кадмия(II). Для комплексов меди(I) определена зависимость интенсивности фотолюминесценции от входящего в состав аниона и зависимость положения полосы люминесценции в полученных комплексах от природы заместителя в положении 6 пиримидинового цикла в молекулах лигандов. Для комплексов цинка(II) получены данные о зависимости интенсивности фотолюминесценции от стехиометрии и от входящего галогенид-иона.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: предложены подходы к синтезу комплексов $Cu(I)$ типа $[Cu(NN)PX]$ (NN – бидентатный азотсодержащий лиганд, P – монодентатный фосфорсодержащий лиганд, X – галогенид-ион), обладающих высокоэффективной люминесценцией. Предложен подход к улучшению эмиссионных свойств комплексов $Zn(II)$. Показано, что переход от комплексов стехиометрии $Zn:L = 1:1$ к комплексам стехиометрии $Zn:L = 1:2$ приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Получен большой массив структурных данных по комплексам меди, цинка и кадмия с 4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидином. Эти данные депонированы в Кембриджскую кристаллографическую базу данных.

Достоверность и надежность результатов исследования обеспечены обоснованной постановкой задач, тщательной подготовкой и аккуратностью выполнения экспериментов, достаточным числом воспроизводимых экспериментов

и измерений, выбором современных физико-химических методов исследования, позволивших получить согласующиеся результаты.

Личный вклад соискателя состоит в разработке методик синтеза комплексов, получении монокристаллов комплексов, пригодных для проведения РСА, определении содержания металла в комплексах и анализе результатов исследования фотолюминесценции, а также данных ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеноструктурного анализа. Планирование эксперимента, обсуждение, интерпретация и обобщение результатов, подготовка научных статей к печати выполнены совместно с научным руководителем.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании 28 января 2015 г., протокол №2 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержатся решения задач, имеющих существенное значение в области химии координационных соединений, и принял решение присудить *Катерине Александровне Виноградовой* ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

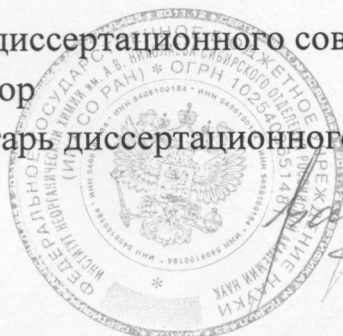
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 27 (двадцати семи) человек, из них 5 (пять) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 26(двадцать семь), против присуждения учёной степени – 1(один), недействительных бюллетеней – 0(нет).

Председателя диссертационного совета

д.х.н., профессор

Ученый секретарь диссертационного совета

д.ф.-м.н.



Федин Владимир Петрович

Надолинный Владимир Акимович

28.01.2015 г.