

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Виноградовой Катерины Александровны на тему: «Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди, цинка и кадмия с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.01 – неорганическая химия.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ диссертационной работы Виноградовой К. А. сомнений не вызывает, поскольку необходимость систематического исследования комплексов металлов с органическими лигандами, обладающими ценными функциональными свойствами определяются современными практическими задачами. Повышенный интерес к получению и исследованию комплексов меди (I) и цинка (II) с гетероароматическими лигандами обусловлен тем, что данный класс соединений обладает таким ценным свойством, как люминесценция. Последнее позволяет широко использовать данные соединения в технике и медицине для создания высокоэффективных люминофоров. Синтез и исследование комплексов металлов с органическими лигандами, обладающими ценными функциональными свойствами, является важным направлением координационной химии. В связи с этим цель диссертационной работы Виноградовой Катерины Александровны посвященной разработке методики синтеза и исследованию состава и строения комплексов меди, цинка и кадмия с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина, а также люминесцентных свойств данных соединений, является весьма важным и актуальным направлением. Работа выполнялась в ФГБУН Институте неорганической химии им. А. В. Николаева в соответствии с аспирантским планом и в рамках проекта РФФИ № 12-03-31266 мол_а «Люминесцирующие комплексы Cu (I) и Zn (II) с лигандами – производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина», что является дополнительным свидетельством ее актуальности.

НОВИЗНА И НАУЧНАЯ ЦЕННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.

В результате проведенных исследований автором разработаны методики синтеза 47 новых комплексных соединений меди (II), меди (I, II), меди (I), цинка (II) и кадмия (II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина, установлено строение 40 комплексных соединений и 5 лигандов, исследовано влияние 5 лигандов – производных 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина и 5 анионов (Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , SCN^-) на состав, строение и люминесцентные свойства комплексов, установлено сильное влияние анионов на люминесценцию комплексов.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ. Автором разработаны методики синтеза 47 новых комплексных соединений меди, цинка и кадмия с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами, установлены структуры многих исследованных соединений, которые депонированы в Кембриджскую кристаллографическую базу данных. Показано, что переход от комплексов с соотношением цинк : лиганд, равным 1:1, к комплексам состава 1:2 приводит к увеличению интенсивности люминесценции, а также предложены подходы к синтезу комплексов меди (I) типа $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PX}]$, где NN – бидентатный азотсодержащий лиганд, а X – галогенид-ион, которые обладают высокоэффективной люминесценцией.

ДОСТОВЕРНОСТЬ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДОВ. Автор подробно обосновал и охарактеризовал методики синтеза 47 новых комплексных соединений меди (II), меди (I, II), меди (I), цинка (II) и кадмия (II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина, определил состав и строение большинства синтезированных комплексных соединений, а также их люминесцентные свойства. Выводы по работе базируются на большом массиве экспериментальных данных, которые подтверждены методами химического анализа, электронной и ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Поэтому достоверность основных результатов работы и правильность шести основных выводов диссертации (стр. 144, 145) не вызывает сомнений.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО РАБОТЕ

1. Для галогенидных комплексов меди (I) с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами интенсивность люминесценции возрастает в ряду «хлорид-бромид-иодид» в отличие от комплексов галогенидов цинка (II), в которых интенсивность возрастает в ряду «иодид-бромид-хлорид». Из диссертации не ясно, чем это обусловлено.
2. Показано, что при переходе от комплексов со стехиометрией цинк : лиганд = 1:1 к комплексам с данным соотношением 1:2 имеет место увеличение интенсивности люминесценции. В работе следовало бы указать, во сколько раз увеличивается интенсивность фотолюминесценции в данном случае.
3. В разделе практическая значимость отмечается, что предложены подходы к синтезу комплексов Cu(I) типа $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PX}]$, обладающих высокоэффективной люминесценцией. На наш взгляд в чем заключаются данные подходы в автореферате следовало бы отразить более подробно.
4. На стр. 35 диссертации (рис. 53) приведены условия синтеза комплексов палладия с $\text{L}^{(\text{v})}$ и 3,5-Me- $\text{L}^{(\text{v})}$. Не ясно, что означает в условиях синтеза обозначение «ёёё».

ОБЩАЯ ОЦЕНКА РАБОТЫ.

Диссертация Виноградовой К. А. представляет собой законченное, в соответствии с поставленными целями, исследование на актуальную тему. В ней содержится экспериментальный и теоретический материал, обладающий научной новизной и практической значимостью. В диссертации содержится новое решение актуальной задачи – синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди, цинка и кадмия с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами с целью получения комплексов, обладающих высокоэффективной люминесценцией для современной техники и медицины.

Рецензируемая работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Ее содержание соответствует специальностям 02.00.01 – неорганическая химия, по которой она представлена к защите. Работа достаточна по объему, содержит 165 страниц машинописного текста, в том числе, 198 рисунков, 16 схем и 18 таблиц, список литературы из 188 наименований. Сделанные автором выводы соответствуют результатам диссертационной работы, они вполне отражают новизну и достоверность полученных данных. Работа хорошо оформлена, написана четким и ясным языком. Отмеченные в отзыве замечания не затрагивают основные результаты и выводы работы.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть использованы в организациях, занимающихся исследованиями в области синтеза комплексов металлов с органическими лигандами и их использования в материаловедении, в том числе, в Институте общей и неорганической химии им. Курнакова РАН (Москва), Институте физико-химических проблем керамических материалов РАН (Москва), Институте геохимии и аналитической химии РАН (Москва), Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Институте химии ДВО РАН (Владивосток), Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск), Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск), Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (Москва), Московской академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (Москва), Санкт-Петербургском государственном техническом университете, Институте цветных металлов (Красноярск), ФГУП «Гиредмет» (Москва), ФГУП «Гинцветмет» (Москва).

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. По теме диссертации опубликованы 5 статей в международных журналах и тезисы 10 докладов на конференциях.

АВТОРЕФЕРАТ. В нем достаточно полно и правильно изложены основные результаты и выводы диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Диссертационная работа Виноградовой К. А. является законченной научно-исследовательской работой, содержащей решение важной научной проблемы – синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди, цинка и кадмия с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами с целью получения комплексов, обладающих высокоэффективной люминесценцией для современной техники и медицины. По актуальности, поставленным задачам и высокому уровню их решения, объему проделанного эксперимента, научной новизне и значимости основных положений и выводов, а также практической важности результатов диссертационная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а её автор Виноградова Катерина Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.01 – неорганическая химия.

Главный научный сотрудник
Федерального государственного
Бюджетного учреждения науки
Института химии твердого тела
и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор
e-mail: yukhin@solid.nsc.ru
630128, г. Новосибирск,
Ул. Кутателадзе, 18
Тел. (383)223-24-10, доб. 406



Ю.М. Юхин

Подпись Юхина Юрия Михайловича заверяю.

Учёный секретарь ИХТТМ СО РАН,
к.х.н.



Т.П. Шахтшнейдер