

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Виноградовой Екатерины Александровны **“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”.

Развитие современной молекулярной электроники требует разработки новых материалов для создания люминесцентных органических диодов (OLED). В качестве активной среды для таких материалов могут служить комплексы Cu(I) и Zn(II) с гетероароматическими лигандами. Достоинством этих металлов является доступность, низкая цена, малая токсичность и интересные фотофизические свойства, в частности, возможность получения для таких соединений белой люминесценции. В этой связи, работы посвященные изучению строения и люминесценции гетероароматических комплексов меди и цинка являются перспективными и актуальными.

Работа К.А. Виноградовой посвящена синтезу и исследованию структурных и люминесцентных свойств комплексов цинка, меди и кадмия с некоторыми 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами. Эти лиганды интересны тем, что содержат в себе ядро пиримидина, одного из важнейших природных гетероциклов, являются малотоксичными и обладают широким спектром медицинских эффектов. С другой стороны, строение и люминесцентные свойства комплексов указанных металлов с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами не изучены и работа в данном направлении является перспективной с точки зрения создания высокоэффективных люминофоров на основе природных веществ.

Диссертация изложена на 165 страницах и состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка литературы. Она содержит 198 рисунков, 18 таблиц, 16 схем и библиографию из 188 наименований. В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассматриваются методы синтеза, структурные и люминесцентные свойства известных комплексных соединений на основе пиразолилпиримидинов, а также люминесцентные свойства комплексных соединений Cu(I), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с пиразолилпиримидиновыми лигандами, которые являются близкими аналогами для исследуемых соединений. Подробное описание способов синтеза исследуемых соединений, а так же использованных экспериментальных методов, включающих РФА, РСА, СНN-анализ, ЭПР, ИК-спектроскопию, люминесценцию и измерение магнитных свойств, представлено во второй главе. Полученные результаты и их обсуждение приводятся в третьей главе диссертации, разбитой на 4 части.

Первая часть третьей главы посвящена обоснованию выбора, описанию свойств и строения используемых в диссертационной работе лигандов. Вторая часть представляет описание синтеза и

структурных и эмиссионных свойств комплексов меди(I) и меди(II) с пиразолилпиримидиновыми лигандами. В данных комплексных соединениях молекулы лигандов  $L^n$  координируются к атомам Cu бидентатно-циклическим способом атомом  $N^3$  пиримидинового цикла и атомом  $N^2$  пиразольного цикла. Показано, что соединения  $[CuL^nX]$  ( $X = Cl, Br; n = 1,2$ ),  $[CuL^2I]$  и  $[CuL^n(PPh_3)X]$  ( $X = Cl, Br, I; n = 1,2,4,5$ ) имеют одноядерное строение, в то время как комплексы  $[Cu_2(L^n)_2I_2]$  ( $n = 1-5$ ) имеют двухядерное строение за счёт мостиковой функции иодид-иона. Для комплексов меди(I) зарегистрирована фотолюминесценция в жёлтой области, заметно смещенная в длинноволновую область относительно эмиссии лигандов, которые обладают голубым свечением. Смещение полосы эмиссии комплексов было связано с люминесценцией из возбуждённых MLCT состояний. Для всех галогенидных комплексов Cu(I) обнаружено возрастание интенсивности люминесценции в ряду хлорид-бромид-иодид и при переходе от двухядерных комплексов  $[Cu_2(L^n)_2I_2]$  к разнолигандным комплексам  $[CuL^n(PPh_3)I]$ .

В третьей части третьей главы обсуждаются синтез, строение, ЭПР и ИК спектроскопия смешанновалентных комплексов Cu(I,II) с пиразолилпиримидиновыми лигандами. Обнаружено, что заместитель в положении 6 пиримидинового цикла влияет на строение твердых фаз данных комплексов, приводя к различным типам молекулярной и ионной упаковки. Последняя часть третьей главы посвящена синтезу, характеристике строения и люминесценции комплексов Zn(II) и Cd(II). Показано, что во всех комплексах молекулы лигандов координируются к атому металла бидентатно-циклическим способом. Для комплексов цинка(II) и кадмия(II) с  $L^1$  обнаружена яркая синяя фотолюминесценция, которая определяется внутрелигандными переходами. Найден ряд интересных закономерностей интенсивности ФЛ от состава соединения, и показано ее возрастание в рядах  $[CdL^1Cl_2] < [ZnL^1Cl_2] < [Cd(L^1)_2Cl_2] < [Zn(L^1)_2Cl_2]$  и  $[ZnL^1I_2] < [ZnL^1Br_2] < [ZnL^1Cl_2]$ .

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Пункт 1.2. содержит достаточно подробное описание синтеза, строения и свойств комплексов кобальта, иридия и рутения, молибдена, родия, платины и лантаноидов без объяснения как эта информация относится к изучаемым объектам. Про комплексы меди в данном пункте сказано немного, про Zn, Cd – совсем мало, про флуоресцирующие комплексы совсем немного и без деталей ( $Cu(I)-L^k$  и Zn(II) и Cd(II) с  $HL^{(w)}$  (стр. 37, 44). Для ряда комплексов меди упоминается наличие сильного антиферромагнитного взаимодействия, но без пояснений, что это дает для практических/научных нужд. Вместо подробного перечисления способов синтеза и свойств отдельных комплексов возможно имело бы смысл расширить сжатое изложение пункта 1.2.7. *Заключение к части «Комплексы с пиразолилпиримидинами»* с показом характерных структур и описанием отдельных комплексов.

2. В «Экспериментальной части», п. 2.7. недостаточно подробно описана процедура определения квантовых выходов и относительной интенсивности свечения твердотельных образцов. В частности, для ряда комплексов не указано какие образцы (жидкие или твердые) исследовались, как готовились твердотельные образцы для люминесцентных исследований (масса навески, толщина слоя), какова была оптическая плотность образцов на длине волны возбуждения, производилась ли коррекция полученных спектров люминесценции на спектральную чувствительность ФЭУ и т.д. Так как автор претендует на количественное сравнение интенсивности (квантовых выходов) люминесценции исследуемых соединений, то в целом нетривиальная процедура проведения соответствующих измерений должна быть изложена и обсуждена несколько подробнее.
3. Общие замечания к представлению флуоресцентных данных на стр. 94-107, рис. 114 -146. Почти нигде в подписях к рисункам не указано, идет ли речь об измерении люминесценции жидких растворов или твердых порошков. В отсутствии данных о спектрах поглощения исходных образцов трудно понять, почему нет особой разницы между возбуждением на 350 и 450 нм, и какие переходы возбуждаются при облучении на данных длинах волн. Рассуждения о природе люминесценции комплексов меди должны подтверждаться экспериментальными данными, как это было сделано в пункте 3.2.5. «Детальные фотохимические исследования комплексов  $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{X}]$ ». В целом, этот пункт разумно было бы сделать первым, а про люминесценцию других комплексов рассказывать уже после обсуждения результатов пункта 3.2.5.
4. При обсуждении кинетических данных, представленных в Табл. 12 и 13 (стр. 110-111), не дается пояснения, с чем связано существование двух времен люминесценции. По-видимому, речь идет о моделировании сложной, неэкспоненциальной кинетики для поликристаллического образца по некой приближенной модели. На стр. 110, табл. 12, для комплекса  $[\text{CuL}^1(\text{PPh}_3)\text{I}]$  указано одно время со 100% амплитудой, а кинетика на рис. 151 биэкспоненциальная.
5. В п. 3.4.2.3. «Фотолюминесцентные свойства комплекса  $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$ » нет пояснения двум наблюдаемым эффектам – падению интенсивности люминесценции при комплексообразовании и ее разгорания при понижении температуры.
6. Раздел «Основные результаты и выводы» представлен слишком подробно, имело бы смысл основные выводы укрупнить, а мелкие результаты (например «Комплекс  $[\text{Zn}(\text{HL}^4)\text{Cl}_2]$  обладает необычным для комплексов цинка(II) красным свечением») оставить в заключениях к соответствующим разделам диссертации.

Эти замечания не влияют на общее хорошее впечатление о представленной работе. Научная новизна и практическая ценность полученных в диссертации К.А. Виноградовой результатов

связаны с синтезом и характеристикой 40 комплексных соединений Cu(I), Cu(II), Cu(I,II), Zn(II) и Cd(II) с производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидина и установлением связи люминесцентных свойств и строения данных комплексов с природой лиганда и аниона, входящих в состав данных соединений. Установление таких взаимосвязей является необходимым условием для направленного поиска и синтеза активных сред для молекулярной электроники.

Исследования были проведены на высоком научном уровне с использованием целого ряда физико-химических методов: РФА, РСА, ЭПР, элементного анализа, оптической и ИК-спектроскопии, времяразрешенной люминесценции. Можно отметить чрезвычайно большой объем экспериментальной работы, выполненной автором: была отработана методика синтеза, проведена характеристика и получена новая информация по строению и люминесцентным свойствам целого ряда комплексов меди, цинка и кадмия с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами. Многие эксперименты по синтезу целевых соединений проводились с малыми количествами веществ и длились несколько недель.

Диссертация хорошо оформлена, достаточно логично изложена и легко читается. Работы диссертанта опубликованы в ведущих международных научных журналах, докладывались на ряде Российских и международных конференциях и симпозиумах. Диссертационная работа Виноградовой Екатерины Александровны удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК к кандидатским диссертациям, и является квалификационной работой, в которой решена проблема синтеза, характеристики строения и люминесцентных свойств ряда комплексов меди, цинка и кадмия с 4-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами. Она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в МТЦ СО РАН, ИХКГ СО РАН, ИК СО РАН, ИХФ РАН, ИОНХ РАН, ИПХФЧ РАН, на химических факультетах МГУ и СпбГУ и других организациях занимающихся исследованиями и разработками в области координационной химии и фотоники.

с.н.с. ИХКГ СО РАН,

к.х.н.

26 декабря 2014 г.

Подпись к.х.н. И.П. Позднякова удостоверяю

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН

д.ф.-м.н.



И.П. Поздняков

Н.А. Какуткина